## Partial Translation of JP 10-241691 A

[Scope of Claims for Patent]

[Claim 1] A battery with plural times reversibly chargeable
and dischargeable including a negative electrode, a positive
electrode and a nonaqueous electrolyte containing lithium salt,
characterized in that said positive electrode includes Li, O,
Mg as essential elements constituting an active material for
said positive electrode and has a layered or zigzag-layered
LiMeO<sub>2</sub> structure, wherein Me contains at least one type selected
from Mn, Co, Ni, Fe, and Mg exists at a position of Li in the
LiMeO<sub>2</sub> structure.

...omitted...

#### PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

10-241691

(43)Date of publication of application: 11.09.1998

(51)Int.CI.

HO1M 4/58 H01M 4/02 H01M 10/40

(21)Application number: 09-354358 (22)Date of filing:

24.12.1997

(71)Applicant:

(72)Inventor:

HITACHI LTD

**IGAWA MICHIKO TSURUOKA SHIGEO** 

YOSHIKAWA MASANORI **MURANAKA TADASHI** KOMATSU YOSHIMI YAMAUCHI SHIYUUKO

(30)Priority

Priority number: 08343041

Priority date: 24.12.1996

Priority country: JP

#### (54) BATTERY

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To increase capacity, extend life time, and enhance rate characteristic, high temperature characteristic, and safety of a secondary battery positive electrode material by causing Li, O, Mg to be essential elements as the elements constituting positive electrode active material, and causing Mg to exist at a Li position in a layer-like or zigzag layer-like LiMeO2 structure.

SOLUTION: Me is one kind from among Mn, Co, Ni, Fe. When Mg replaces Li, a crystal structure is stabilized in positive electrode active material, so that the desorption of the Li resulting from moisture absorption particularly or the mixing of the Me into the position of the Li can be prevented. Thereby, regardless of the high or low of humidity in a handling environment at a burning time or an electrode manufacturing time, it is possible to obtain a stable composite material and electromagnetic performance. Since Mg has an action as a sintering prevention agent, the coarse crystal grains can be suppressed. When the coarse grains are produced, structure stress resulting from expansion and contraction cannot be alleviated.

#### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

14.07.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平10-241691

(43)公開日 平成10年(1998)9月11日

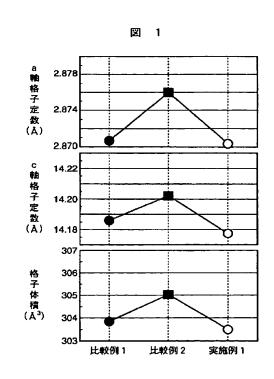
(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号		FΙ	_			
H 0 1 M 4/58			H01M	4/58			
4/02				4/02		С	
						D	
10/40				10/40		Α	
						Z	
		審査請求	未請求 請求	項の数13	OL	(全 25 頁)	最終頁に続く
(21)出願番号	<b>特願平9-354358</b>		(71)出願人	000005	108		
				株式会	社日立	製作所	
(22)出顧日	平成9年(1997)12月24日			東京都	千代田	区神田駿河台	四丁目6番地
			(72)発明者	計 井川 :	享子		
(31)優先権主張番号	特願平8-343041			茨城県	日立市	大みか町七丁	目1番1号 株
(32)優先日	平 8 (1996)12月24日			式会社	日立製	作所日立研究	所内
(33)優先権主張国	日本 (JP)		(72)発明者	<b>着個</b>	重雄		
				<b>茨城県</b>	日立市	大みか町七丁	目1番1号 株
						作所日立研究	
			(72)発明者				
			(,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,			大みか町七丁	目1番1号 株
					• • • • •	ハラス・フロフ 作所日立研究	
			(74)代理人				u)   1
			(13/10/2/	· // 전工	39H		最終頁に続く

#### (54) 【発明の名称】 電 池

#### (57)【要約】

【課題】パーソナルコンピュータや携帯電話の電源として有用な電池を提供すること。

【解決手段】電池のうちでも、非水電解質を用いたリチウム二次電池を用いる。特に、リチウム二次電池の電池特性である容量、寿命、レート特性、または高温特性の改善を可能とする正極の材料について改良することによって目的を達成する。具体的には、Liサイトの一部を置換することである。



【特許請求の範囲】

【請求項1】負極,正極,リチウム塩を含む非水電解質 からなる可逆的に複数回の充放電が可能な電池におい て、前記正極の活物質を構成する元素としてLi,O, Mgを必須元素とし、かつ層状、もしくはジグザグ層状 のLiMeO、構造を有し、かつMeがMn、Co,N i, Feから選ばれた少なくとも1種を含み、かつLi MeO、構造におけるLi位置にMgが存在することを 特徴とする電池。

【請求項2】負極、正極、リチウム塩を含む非水電解質 10 からなる可逆的に複数回の充放電が可能な電池におい て、前記正極の活物質を構成する元素としてLi,O, Mgを必須元素とし、かつ層状、もしくはジグザグ層状 のLiMeO、構造を有し、かつMeがMn、Co、N i, Feから選ばれた少なくとも1種を含み、かつ正極 活物質の-40℃以下における電子伝導率が1S/m以 上であり、好ましくは100S/m以上であることを特 徴とする電池。

【請求項3】正極活物質として、活物質の電子伝導率 σ の温度Tに対する変化率δσ/δTが、50℃から-1 96℃の温度範囲において0もしくは負であり、好まし くは40℃から-20℃の温度範囲において0もしくは 負であることを特徴とする請求項2記載の電池。

【請求項4】負極,正極,リチウム塩を含む非水電解質 からなる可逆的に複数回の充放電が可能な電池におい て、前記正極の活物質を構成する元素としてLi,O, Mgを必須元素とし、かつ層状、もしくはジグザグ層状 のLiMeO、構造を有し、かつMeがMn、Co、N i, Feから選ばれた少なくとも1種を含み、かつ前記 正極活物質は、電池容量の100%を充電した状態か ら、電池容量の100%を放電した状態に至るまでのc 軸格子定数の最大値 c 1 👢 と最小値 c 1 👢 との変化率 (class-clain)/clainが、0.03以下である ことを特徴とする電池。

【請求項5】負極,正極,リチウム塩を含む非水電解質 からなる可逆的に複数回の充放電が可能な電池におい て、前記正極の活物質を構成する元素としてLi,O, Mgを必須元素とし、かつ層状、もしくはジグザグ層状 のLiMeO、構造を有し、かつMeがMn,Co,N i, Feから選ばれた少なくとも1種を含み、かつ前記 40 正極活物質は、Li。,MeO,のc軸格子定数の最大 Li。,MeO,のc軸格子定数 値c2....と、 の最小値 c 2 min との変化率(c 2 max - c 2 min)/c 2 ainが、0.01以下であることを特徴とする電池。

【請求項6】負極,正極,リチウム塩を含む非水電解質 からなる可逆的に複数回の充放電が可能な電池におい て、前記正極の活物質を構成する元素としてLi,O, Mgを必須元素とし、かつ層状、もしくはジグザグ層状 のLiMeO。構造を有し、かつMeがMn、Co、N i, Feから選ばれた少なくとも1種を含み、かつ前記 50 l, Ca, Cu, P, In, Sn, Mo, Nb, Y, B

正極活物質は、Li。、MeO、のa軸格子定数alに対 する c 軸格子定数 c 1 の割合の最大値 ( c 1 / a 1 )。。x と、Li。、MeO、のa軸格子定数a2に対するc軸格

子定数 c 2 の割合の最小値 ( c 2 / a 2)。, との差が、 0.1 以内であることを特徴とする電池。

【請求項7】正極活物質として、一般式Li,Mg,Ni xM,N,O,(但しMはMn,Co,Feから選ばれた少 なくとも1種であり、NはSi, Al, Ca, Cu, P, In, Sn, Mo, Nb, Y, Bi, Bから選ばれ た少なくとも1種を表わし、w, v, x, y, z はそれ  $\tilde{r}$ h $0 \le w \le 1.2$ ,  $0.001 \le v \le 0.02$ ,  $0.5 \le v \le 0.02$ x < 0.85,  $0.05 \le y \le 0.5$ ,  $0 \le z \le 0.2$ の数 を表わし、望ましくはw, v, x, y, z はそれぞれ  $0.2 \le w \le 1.15$ ,  $0.002 \le v \le 0.015$ , 0.  $7 \le x < 0.85$ ,  $0.05 \le y \le 0.25$ ,  $0.01 \le z$ ≤0.15の範囲であり、さらに望ましくはw, v, x, y, z はそれぞれ0.2  $\leq w \leq 1.05, 0.008$  $\leq v \leq 0.012, 0.75 \leq x \leq 0.82, 0.05 \leq y$ 

≦0.15, 0.05≦z≦0.15の範囲)で示される 複合酸化物であることを特徴とする請求項1,2記載の 電池。

【請求項8】正極活物質として、一般式Li.Mg、Co xN,O2(但し、NはNi, Mn, Fe, Si, Al, Ca, Cu, P, In, Sn, Mo, Nb, Y, Bi, Bから選ばれた少なくとも1種を表わし、w, v, x,  $0.5 \le x < 0.85$ ,  $0 \le z \le 0.5$  の数を表わし、望 ましくはw, v, x, zはそれぞれ $0.2 \le w \le 1.15$  $0.002 \le v \le 0.015$ ,  $0.7 \le x < 0.85$ , 30 0.01≦z≦0.15 の範囲であり、さらに望ましく  $0.08 \le v \le 0.012$ ,  $0.75 \le x \le 0.82$ , 0.0

5 ≤ z ≤ 0.15 の範囲) で示される複合酸化物である ことを特徴とする請求項1,2記載の電池。 【請求項9】正極活物質として、一般式Li.Mg、Mn xNzOz (但し、NはNi, Co, Fe, Si, Al, Ca, Cu, P, In, Sn, Mo, Nb, Y, Bi, Bから選ばれた少なくとも1種を表わし、w, v, x, 

 $0.5 \le x < 0.85$ ,  $0 \le z \le 0.5$  の数を表わし、望  $\pm 0$  <  $\pm 0$ 5,  $0.002 \le v \le 0.015$ ,  $0.7 \le x < 0.85$ , 0.01≤z≤0.15 の範囲であり、さらに望ましく はw, v, x, zはそれぞれ0.2≤w≤1.05, 0.  $0.08 \le v \le 0.012$ ,  $0.75 \le x \le 0.82$ , 0.05 ≤ z ≤ 0.15 の範囲) で示される複合酸化物である ことを特徴とする請求項1,2記載の電池。

【請求項10】正極活物質として、一般式Li,Mg,F e,N,O,(但し、NはNi, Co, Mn, Si, A

3

i, Bから選ばれた少なくとも1種を表わし、w, v, x,  $z = 1.2,0.001 \le v < 0.0$ 2,  $0.5 \le x < 0.85$ ,  $0 \le z \le 0.5$  の数を表わ し、望ましくはw, v, x, z はそれぞれ $0.2 \le w \le$ 1.15,  $0.002 \le v \le 0.015$ ,  $0.7 \le x < 0$ . 85, 0.01≦z≦0.15 の範囲であり、さらに望 ましくはw, v, x, zはそれぞれ $0.2 \le w \le 1.0$ 5,  $0.008 \le v \le 0.012$ ,  $0.75 \le x \le 0.8$ 2, 0.05≤z≤0.15 の範囲)で示される複合酸 化物であることを特徴とする請求項1,2記載の電池。 【請求項11】負極活物質として、グラファイト、熱分 解グラファイト, 炭素繊維, 気相成長炭素質材料, ピッ チ系炭素質材料、コークス系炭素質材料、フエノール系 炭素質材料、レーヨン系炭素質材料、ポリアクリロニト リル系炭素質材料、ニードルコークス、ポリアクリロニ トリル系炭素繊維、グラッシーカーボン、カーボンブラ ック、フルフリルアルコール系炭素質材料、ボリバラフ ェニレン等導電性材料からなる群より選ばれた低結晶性 炭素、髙結晶性炭素のうちの少なくとも一つあるいはこ れらを複数個組合せた炭素材料からなる群より選ばれた 20 少なくとも一つ以上のカーボン材料、および/または、 これらカーボン材料に、周期表IIIb , IVb, V b族原 子を含む酸化物またはカルコゲン化合物、これらの非晶 質材料を被覆、または融合させた材料からなる群より選 ばれた少なくとも一つ以上の複合材料、および/また は、ポリアセン、ポリパラフェニレン、ポリアニリン、 ポリアセチレン、ジスルフィド化合物からなる群より選 ばれた少なくとも一つ以上の導電性高分子材料、および /または、Li、Fe、O。, Li、Fe。O。, Li、WO。, 周期表IIIb , IVb , Vb族原子を含む酸化物, カルコ ゲン化合物、これらの非晶質材料からなる群より選ばれ た少なくとも一つ以上の無機材料を用いる請求項1,2 に記載の電池。

【請求項12】電解液として、プロピレンカーボネー ト、プロピレンカーボネート誘導体、エチレンカーボネ ート, ブチレンカーボネート, ビニレンカーボネート, ガンマーブチロラクトン, ジメチルカーボネート, ジエ チルカーボネート、メチルエチルカーボネート、1,2 -ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン, ジメチルスルフォキシド、1,3-ジオキソラン,ホル ムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセ トニトリル、ニトロメタン、ギサンメチル、酢酸メチ ル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、リン酸 トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導 体, ジェチルエーテル、1, 3-プロパンサルトン, ス ルホラン、3-メチル-2-オキサゾリジン、テトラヒ ドロフラン、テトラヒドロフラン誘導体、ジオキソラ ン、1,2-ジエトキシエタン、および/または、これ らのハロゲン化物からなる群より選ばれた少なくとも一 つ以上の非水溶媒と、LiClO., LiBF., Li 50 る。 4

PF。, LiCF,SO,, LiCF,CO,, LiAsF。, LiSbF。, LiB1。Cl1。, LiAlCl1,LiCl, LiBr, Lil, 低級脂肪族カルボン酸リチウム, クロロボランリチウム, 四フェニルホウ酸リチウム からなる群より選ばれた少なくとも一つ以上のリチウム 塩との混合溶液、および/または、これらの混合溶液と、ボリアクリロニトリル、ボリエチレンオキサイド、ボリフッ化ビニリデン、ポリメタクリル酸メチル、ヘキサフロロプロピレンからなる群より選ばれた少なくとも 10 一つ以上のポリマとを混合したゲル状電解液を用いる請求項1,2記載の電池。

【請求項13】ノートパソコン、ベン入力パソコン、ボケットパソコン、ノート型ワープロ、ボケットワープロ、電子ブックプレーヤ、携帯電話、コードレスフォン子機、ベージャ、ハンディターミナル、携帯コピー、電子無に、電卓、液晶テレビ、電気シェーバ、電動工具、電子翻訳機、自動車電話、トランシーバ、音声入力機器、メモリカード、バックアップ電源、テープレコーダ、ラジオ、ヘッドホンステレオ、携帯プリンタ、ハンディクリーナ、ボータブルCD、ビデオムービ、ナビゲーションシステム、冷蔵庫、エアコン、テレビ、ステレオ、温水器、オーブン電子レンジ、食器洗い器、洗濯機、乾燥器、ゲーム機器、照明機器、玩具、ロードコンオ、ショナ、医療機器、自動車、電気自動車、ゴルフカート、電動カート、電力貯蔵システムに使用する請求項1、2記載の電池。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は電池に関する。

【従来の技術】近年、二次電池はパソコンや携帯電話などの電源として、あるいは電気自動車や電力貯蔵用の電源として、なくてはならない重要な構成要素の一つとなっている。

【0003】携帯型コンピュータ(ペンコンピュータと呼ばれるものも含む)や携帯情報端末(Personal Digital Assistant、あるいはPersonal Intelligent Communicator、あるいはハンドヘルド・コミュニケータ)といった移動体通信(モービル・コンピューティング)が必要とされる要求として、小型化、軽量化が挙げられる。しかし、液晶表示パネルのバックライトや描画制御によって消費される電力が高いことや、二次電池の容量が現状ではまだ不十分であることなどの点から、システムのコンパクト化、軽量化が難しい状況にある。

【0004】さらに、地球環境問題の高まりとともに排ガスや騒音を出さない電気自動車が関心を集めている。 しかし、現状の電池ではエネルギ密度、出力密度が低い ことから走行距離が短い、加速性が悪い、車内のスペースが狭い、車体の安定性が悪いなどの問題点が生じている

【0005】二次電池の中でも特に非水電解液を用いた リチウム二次電池は、電圧が高く、かつ軽量で、高いエ ネルギ密度が期待されることから注目されている。この 二次電池の正極材料は、ポリアニリン、ポリアセン、ポ リパラフェニレンなどの導電性高分子やLixCo O<sub>2</sub>, Li<sub>x</sub>NiO<sub>2</sub>, Li<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Li<sub>x</sub>FeO<sub>2</sub>, V,O,, Cr,O,, MnO, などの遷移金属の酸化 物、TiSス, MoSスなどのカルコゲナイト化合物等が 代表的である。特に特開昭55-136131号公報で開示され ているLi,CoO, Li,NiO,等の二次電池正極は 10 Li金属を負極として用いた場合4V以上の起電力を有 することから高エネルギ密度が期待できる。しかし、こ れらは現実には実際に利用しうる容量がまだ低い、ある いは寿命が短いなどの他、充放電時における過電圧、自 己放電特性や高温特性などの点でまだ充分な性能とは言 えない。また、過充電時に正極活物質が発熱分解し熱暴 走を起こして、電池が発火、爆発するなど、安全性の面 でも問題があった。

【0006】従来、正極の高容量化、長寿命化を達成す るため、さまざまな活物質組成が提案されている。例え ば、サイクル特性を改善するものとしては、正極活物質 に化学式LixMOx (MはCo, Ni, Fe, Mnのう ちから選択される1種又は2種以上の元素を表す)で示 されるリチウム含有複合酸化物を用いること(特開平2 - 306022号)、あるいは化学式L i , M, G e , O, (Mは Co, Ni, Mnから選ばれる1種以上の遷移金属元 素、 $0.9 \le x \le 1.3$ ,  $0.8 \le y \le 2.0$ ,  $0.01 \le z$ ≦0.2, 2.0≦p≤4.5) で示される複合酸化物を 用いること(特開平7-29603号)が開示されている。ま た、サイクル特性、自己放電特性を改善するものとして は、A、M、N、O、(Aはアルカリ金属から選ばれた少な くとも1種であり、Mは遷移金属であり、NはA1, I n, Snの群から選ばれた少なくとも1種を表わし、  $0.05 \le x \le 1.10$ ,  $0.85 \le y \le 1.00$ , 0.001≤z≤0.10) で示される複合酸化物を使用する ことが(特開平7-176302号)、また、容量、サイクル 特性を改善するものとしては、Li、Ni、1-x、MxO 、(MはCu, Zn, Nb, Mo, Wの群から選ばれる 少なくとも1種の元素、0 < x < 1, 0.9 ≤ y ≤ 1. 3) で示される複合酸化物を使用する(特開平6-283174 40 号)ととなどが開示されている。また、サイクル特性を 改善し、負荷特性を高くするものとしては、化学式Li  $_{x}Mg_{y}Co_{z}Ni_{1-y-z}O_{x}(0.95 \le x \le 1.05, 0.$ z < 0.02 \$\text{ts} ii. 0.003 < y < 0.05, a = 2)で示される複合酸化物を用いること(特開平8-185 863号) などが開示されている。

[0007]

【発明が解決しようとする課題】正極活物質に化学式し i、MO、(MはCo, Ni. Fe, Mnのうちから選択 50 やFEFFなどの解析手法によって得られる。また、M

される1種又は2種以上の元素を表わす)で示されるリ チウム含有複合酸化物を用いる場合、サイクル寿命は改 善される。しかし、容量の面では充分な特性とは言い難 い。また、電圧が低下するなどの欠点を有する。A<sub>x</sub>M<sub>v</sub> N,O,(Aはアルカリ金属から選ばれた少なくとも1種 であり、Mは遷移金属であり、NはA1、In、Snの 群から選ばれた少なくとも1種を表わし、0.05≦x  $\leq 1.10$ ,  $0.85 \leq y \leq 1.00$ ,  $0.001 \leq z \leq$ 0.10)で示される複合酸化物を使用する場合にも同 様にサイクル寿命は改善されるが、実際に充放電に利用 しうる容量は低下するため高容量化には至らない。正極 活物質に化学式LixM,Ge,O,(MはCo, Ni,Mn から選ばれる1種以上の遷移金属元素, 0.9≦x≦1. 3,  $0.8 \le y \le 2.0$ ,  $0.01 \le z \le 0.2$ ,  $2.0 \le 0.2$ p ≤ 4.5)で示される複合酸化物を用いる場合、容 量、サイクル寿命の点では改善される。しかし、過充電 時の熱暴走反応を抑制することはできない。Li、Ni (1-x) M, O, (MはCu, Zn, Nb, Mo, Wの群か ら選ばれる少なくとも1種の元素、0<x<1,0.9 ≦y≦1.3)で示される複合酸化物を使用する場合や 化学式Li,Mg,Co,Ni,-,-,O,(0.95≦x≦1.  $05, 0.02 \le z \le 0.15$  ならば、0.003 < y <0.02, z<0.02ならば、0.003<y<0.0 5,a=2)で示される複合酸化物を用いる場合にも同 様である。二次電池用正極材料の高容量化、長寿命化、 充放電時における過電圧の低下、レート特性や自己放電 特性、高温特性、安全性の改善のあらゆる電池特性の面 で有効な改善方法が望まれる。

【0008】本発明は二次電池用正極材料のこれらの電 池特性の一部又は望ましくは全部の改善を図ることを目 的とする。

[0009]

【課題を解決するための手段】本発明の電池および正極 は、正極活物質を構成する元素としてLi,O,Mgを 必須元素とし、かつ層状、もしくはジグザグ層状のLi MeO、構造を有し、かつMeがMn, Co, Ni, F eから選ばれた少なくとも1種を含み、かつLiMeO 、構造におけるLi位置にMgが存在することを特徴と する。層状構造としては、例えばα-ΝαΓεΟ、型で 示される六方晶層状構造がある。これはα-NaFeO 、型の酸化物イオンの立方最密充填の垂直方向に交互に 陽イオンが規則配列した構造である。ジグザグ層状構造 としては、斜方晶ジグザグ層状構造がある。これは立方 最密充填配列中の八面体位置の半分をMe イオンが占 め、MeO。八面体が稜を共有して二重鎖を形成し、こ の二重鎖がお互いに稜を共有してジグザグに連結した二 次元面からなる層状構造をいう。Liの位置にMgが存 在するかどうかを確認する方法としては、EXAFS測 定、中性子回折測定、X線回折測定、及びリートベルト

g<sup>2</sup>\*のイオン半径はLi\*のイオン半径よりも小さく、 Mn3+, Co3+, Ni3+, Fe3+のイオン半径よりも大 きい。そのため、Liの位置にMgが存在していれば、 格子定数、及び格子体積はMgが存在しない場合、ある いはMg量が少ない場合に比べて収縮するし、Meの位 置にMgが存在していれば、格子定数、及び格子体積は Mgが存在しない場合、あるいはMg量が少ない場合に 比べて膨張する。これらのことから、Mgがどの位置に 存在しているかを格子定数、及び格子体積の変化によっ て確認できる。

【0010】Li位置にMgが存在するように合成する ためには、LiとMgを直接合成する方法が好ましい。 最も避けるべき方法としては、MeとMgを湿式で直接 合成したMeとMgの複合原料を作製することである。 この原料を使用して合成する方法では、Me位置にMg が混入しやすいため、Li位置にMgを存在させること が難しくなる。

【0011】Mgの原料としては、硝酸マグネシウム、 硫酸マグネシウム、炭酸マグネシウム、蓚酸マグネシウ ム,酸化マグネシウム,塩化マグネシウムから選ばれた 20 少なくとも1種を用いることが望ましい。また、マグネ シウム原料とマグネシウムを除くその他のすべての原料 とを最後に混合した後、焼成、及び/または粉砕、及び /または分級することによって得られる。

【0012】本発明の電池および正極は、正極活物質を 構成する元素としてLi, O, Mgを必須元素とし、か つ層状、もしくはジグザグ層状のLiMeO、構造を有 し、かつMeがMn, Co, Ni, Feから選ばれた少 なくとも1種を含み、かつ正極活物質の-40℃以下に おける電子伝導率が1S/m以上であり、好ましくは1 00S/m以上であることを特徴とする。従来の正極活 物質では-40℃以下における電子伝導率は0.1 S/ m 以下と極めて小さかったのに対し、本発明の正極活 物質では従来に比べて非常に大きい値を示す。

【0013】さらに、正極活物質として、活物質の電子 伝導率 σ の温度に対する変化率 δ σ / δ T が、5 0 ℃か ら-196℃の温度範囲において0もしくは負であり、 好ましくは40℃から−20℃の温度範囲において0も しくは負であることを特徴とする。従来の正極活物質で は40℃以上の高温側に比べて-20℃以下の低温側ほ 40 ど電子伝導率が低く、活物質の電子伝導率σの温度に対 する変化率 $\delta\sigma/\delta$ Tが正である、すなわち半導体的な 伝導性を示したのに対し、本発明の正極活物質では40 ℃以上の高温側に比べて-20℃以下の低温側ほど電子 伝導率が高い、もしくは変わらない、すなわち活物質の 電子伝導率  $\sigma$ の温度に対する変化率 $\delta \sigma / \delta T$ が0もし くは負であり、金属的な伝導性を示す。

【0014】また、本発明の電池および正極は、正極活 物質を構成する元素としてLi,O,Mgを必須元素と し、かつ層状、もしくはジグザグ層状のLiMe〇、構 50

造を有し、かつMeがMn, Co, Ni, Feから選ば れた少なくとも1種を含み、かつ、電池容量の100% を充電した状態から、電池容量の100%を放電した状 態に至るまでのc軸格子定数の最大値cl。。、と最小値 classとの変化率(class-class)/classが、 0.03以下であることを特徴とする。変化率(cl.xx

- c 1 ,,,) / c 1 ,, が、0.03よりも大きい場合、 充放電による格子の膨張収縮のストレスが大きくなるた め、粒子が崩壊してサイクル寿命が短い。

【0015】さらに、本発明の電池および正極は、正極 活物質を構成する元素としてLi,O,Mgを必須元素 とし、かつ層状、もしくはジグザグ層状のLiMeOz 構造を有し、かつMeがMn, Co, Ni, Feから選 ばれた少なくとも1種を含み、かつ、Lio, MeO, のc軸格子定数の最大値c2mxと、Lio、MeOoの c軸格子定数の最小値 c 2 a ₁ a との変化率(c 2 a a x - c 2 mm)/c 2 mmが、0.01以下であることを特徴とす る。Li。,MeO,では、LiMeO, に比べてLiの 存在量が少ないため、〇層と〇層の間に斥力が働いて、 c軸格子定数は膨張する。このとき、種類の異なる、あ るいは反応性の異なる、あるいは結晶構造の異なる複数 のLiMeO、相が存在する場合には、c軸格子定数の 中でも最大値を選択し、これを c 2 ... とする。一方、 Li。、MeO、ではLi。、MeO、に比べて、イオン 半径の小さいMe\*\*がイオン半径の大きいMe\*\*よりも 多く存在するため、 c 軸格子定数は先の場合とは反対に 収縮する。このときも、種類の異なる、あるいは反応性 の異なる、あるいは結晶構造の異なる複数のLiMeO , 相が存在する場合には、c軸格子定数の中でも最小値 を選択し、これを c 2 11 とする。本発明では、この 2 つの値から求められる変化率(c2 ..., - c2 ...)/c 2.1 が、0.01以下であることを特徴とする。0.0 1よりも大きい場合、充放電による格子の膨張収縮のス トレスが大きくなるため、粒子の崩壊が著しく、サイク ル寿命が短い。

【0016】また、本発明の電池および正極は、正極活 物質を構成する元素としてLi、O、Mgを必須元素と し、かつ層状、もしくはジグザグ層状のLiMeO、構 造を有し、かつMeがMn, Co, Ni, Feから選ば れた少なくとも1種を含み、かつ、Lio.,MeO.のa 軸格子定数alに対するc軸格子定数clの割合の最大 値(cl/al)。、と、Li。、MeO、のa軸格子定 数a2に対するc軸格子定数c2の割合の最小値(c2 /a2)』、、との差が、0.1 以内であることを特徴とす る。a軸格子定数aに対するc軸格子定数cの割合、す なわちc/aの変化が小さいものほど、格子体積の変化 が小さく、充放電反応の繰り返しによる結晶のストレス が抑制される。特に c/aの最大値と最小値の差が0. 1 以内であることが望ましい。Li。、MeO₂のa軸

格子定数alに対するc軸格子定数clの割合の最大値

10

20

(c1/a1)。。。と、Li。。2MeO。のa軸格子定数a2に対するc軸格子定数c2の割合の最小値(c2/a2)。。。との差が、0.1 を越える場合には充放電による格子の膨張収縮のストレスが大きくなるため、粒子の崩壊が著しく、サイクル寿命が短い。

【0017】(1)本発明の電池および正極は、一般式 Li,Mg,Ni,M,N,O,(但しMはMn, Co, Fe から選ばれた少なくとも1種であり、NはSi, Al, Ca, Cu, P, In, Sn, Mo, Nb, Y, Bi, Bから選ばれた少なくとも1種を表わし、w, v, x, y,  $z = 0.001 \le v \le 1.2$ 2,  $0.5 \le x < 0.85$ ,  $0.05 \le y \le 0.5$ ,  $0 \le z$ ≦0.2の数を表わす)で示される複合酸化物用いること を特徴とする。望ましくはw、v,x,y,zはそれぞ  $h0.2 \le w \le 1.15$ ,  $0.002 \le v \le 0.015$ , 0.  $7 \le x < 0.85$ ,  $0.05 \le y \le 0.25$ ,  $0.01 \le z$ ≦0.15の範囲であり、さらに望ましくはw, v, x, y, z t = 0.05 $\leq v \leq 0.012$ ,  $0.75 \leq x \leq 0.82$ ,  $0.05 \leq y$  $\leq 0.15$ ,  $0.05 \leq z \leq 0.15$ の範囲である。 【0018】本発明の新規な正極活物質はLiの位置に Mgが存在することから、wは1以上の値をとり得ない はずであるが、実際にはLiは焼成の過程で炭酸リチウ ムや酸化リチウム、水酸化リチウムなどの副生成物を形

成しやすく、その結果、化学分析によって求めたLi量

は1よりも大きい値をとることがある。しかし、これら

り、LiMeO、構造内には取り込まれてはおらず、あくまで、Liの位置にMgが存在する構造をとってい

過剰のLiは正極活物質の周りを覆っているだけであ

る。

【0019】本発明の新規な正極活物質は一般式Li. Mg、Ni、M、N、O、で示されるものであって、層状構 造を有する。結晶は充放電の過程で一部変化する場合も あるが、主として六方晶を維持し、α-NaFeO。構 造をとる。Li量を表わすwの値は充電状態、放電状態 により変動し、その範囲は0≤w≤1.2 であり、望ま しくは0.2≦w≦1.15の範囲であり、さらに望まし くは0.2≦w≦1.05の範囲である。即ち充電により Liイオンのディインターカレーションが起こりwの値 は小さくなり、放電によりLiイオンのインターカレー 40 ションが起こりwの値は大きくなる。 Li量が1.2 よ り多いと焼成の過程で生成する炭酸リチウムや酸化リチ ウム、水酸化リチウムなどの副生成物が多くなりすぎる ため、これらの物質が電極を作製する際に使用する結着 剤と反応して、うまく電極を作製できない。電極をうま く作製するためには、副生成物が少ないほど良く、wの 値が1.2 以下であり、望ましくは1.15以下であ り、さらに望ましくは1.05以下である。

【0020】また、Mg量を表わすvの値は充電、放電 o, Nb, Y, Bi, Bから選ばれた少なくとも1種を により変動しないが、0.001≦v<0.02の範囲で 50 表わし、w, v, x, zはそれぞれ0≦w≦1.2, 0.

あり、望ましくは $0.002 \le v \le 0.015$  の範囲であり、さらに望ましくは $0.008 \le v \le 0.012$ の範囲である。vの値が0.001 未満の場合、Mgの効果が充分発揮されず、深い充電、深い放電におけるサイクル性が悪く、容量も低下し、好ましくない。また、vの値が0.02 を越える場合には単一相が得られず、容量の低い相が出現するため容量が低下して好ましくない。Mgの効果が充分発揮でき、かつ高い容量が得られる最も望ましいvの値は $0.008 \le v \le 0.012$ の範囲である。

【0021】また、Ni量を表わすxの値は $0.5 \le x$  < 0.85の範囲であり、望ましくは $0.7 \le x < 0.8$  5の範囲であり、さらに望ましくは $0.75 \le x \le 0.8$  2の範囲である。xの値が0.5 未満の場合、容量は著しく低下し、好ましくない。また、xの値が0.85 以上の場合には深い充電,深い放電におけるサイクル性が悪く、好ましくない。高い容量が得られ、かつ深い充電,深い放電におけるサイクル性能が良好な最も望ましいxの値は $0.75 \le x \le 0.82$ の範囲である。

【0022】MはMn, Co, Feから選ばれた少なく とも1種で、yの値は充電状態、放電状態により変動せ ず、その範囲は0.05≦y≦0.5であり、望ましくは 0.05≤y≤0.25の範囲であり、さらに望ましくは 0.05≦y≦0.15の範囲である。yの値が0.05 未満の場合、Mの効果が充分発揮されず、深い充電、深 い放電におけるサイクル性が悪く、また熱安定性も悪く 安全性に劣ることから好ましくない。また、yの値が 0.5 を越える場合にも容量が低下して好ましくない。 Mの効果が充分発揮でき、かつ高い容量が得られる最も 望ましいyの値は0.05≤y≤0.15の範囲である。 [0023] NはSi, Al, Ca, Cu, P, In, Sn, Mo, Nb, Y, Bi, Bから選ばれた少なくと も1種で、好ましくはSi, Al, Ca, Cu, Sn, P, In, Bから選ばれた少なくとも1種であり、さら に好ましくはSi, Al, P, In, Bから選ばれた少 なくとも1種であり、最も好ましくはSi, Al, P, Bから選ばれた少なくとも1種である。zの値は充電状 態、放電状態により変動せず、その範囲は0≦2≦0. 2 であり、望ましくは0.01≦2≦0.15の範囲で あり、さらに望ましくは0.05≤2≤0.15の範囲で ある。 z の値が 0.2 を越える場合には充放電時におけ る過電圧が高く、また、単一相が得られず、容量の低い 相が出現するため容量が低下して好ましくない。Nの効 果が充分発揮でき、かつ高い容量が得られる最も望まし いzの値は0.05≤z≤0.15の範囲である。 【0024】(2)また、本発明の電池および正極は、

【0024】(2) また、本発明の電池および正極は、一般式Li、Mg、Co、N、O、(但し、NはNi, Mn, Fe, Si, Al, Ca, Cu, P, In, Sn, Mo, Nb, Y, Bi, Bから選ばれた少なくとも1種を表わし、wy y スはそれぞれの<w<1.2 0

5の範囲であり、さらに望ましくは0.75≤x≤0.8

11

 $0.01 \le v < 0.02$ ,  $0.5 \le x < 0.85$ ,  $0 \le z \le 0.50$ 数を表わす)で示される複合酸化物を用いることを特徴とする。望ましくはw, v, x, z はそれぞれ  $0.2 \le w \le 1.15$ ,  $0.002 \le v \le 0.015$ ,  $0.7 \le x < 0.85$ ,  $0.01 \le z \le 0.15$ の範囲であり、さらに望ましくはw, v,x, y, z はそれぞれ  $0.2 \le w \le 1.05$ ,  $0.008 \le v \le 0.012$ ,  $0.75 \le x \le 0.82$ ,  $0.05 \le z \le 0.15$ の範囲である。

【0025】本発明の新規な正極活物質はLiの位置に Mgが存在することから、wは1以上の値をとり得ない 10 はずであるが、実際にはLiは焼成の過程で炭酸リチウムや酸化リチウム、水酸化リチウムなどの副生成物を形成しやすく、その結果、化学分析によって求めたLi量は1よりも大きい値をとることがある。しかし、これら過剰のLiは正極活物質の周りを覆っているだけであり、LiMeO、構造内には取り込まれてはおらず、あくまで、Liの位置にMgが存在する構造をとっている。

【0026】本発明の新規な正極活物質は一般式Li。 Mg、Co、N、O、で示されるものであって、層状構造 を有する。結晶は充放電の過程で一部変化する場合もあ るが、主として六方晶を維持し、α-NaFeO、構造 をとる。Li量を表わすwの値は充電状態、放電状態に より変動し、その範囲は0≦w≦1.2 である。望まし くは0.2≦w≦1.15の範囲であり、さらに望ましく は0.2≦w≦1.05の範囲である。即ち充電によりし iイオンのディインターカレーションが起こりwの値は 小さくなり、放電によりLiイオンのインターカレーシ ョンが起こりwの値は大きくなる。Li量が1.2 より も多いと焼成の過程で生成する炭酸リチウムや酸化リチ ウム、水酸化リチウムなどの副生成物量が多くなりすぎ るため、これらの物質が電極を作製する際に使用する結 着剤と反応して、うまく電極を作製できない。電極をう まく作製するためには、副生成物が少ないほど良く、w の値が1.2 以下であり、望ましくは1.15以下であ り、さらに望ましくは1.05以下である。

【0027】また、Mg量を表わすvの値は充電,放電により変動しないが、 $0.001 \le v < 0.02$ の範囲であり、望ましくは $0.002 \le v \le 0.015$  の範囲であり、さらに望ましくは $0.008 \le v \le 0.012$ の範囲であり、さらに望ましくは $0.008 \le v \le 0.012$ の範 40 囲である。vの値が0.001未満の場合、Mgの効果が充分発揮されず、深い充電、深い放電におけるサイクル性が悪く、容量も低下し、好ましくない。また、vの値が0.02 を越える場合には単一相が得られず、容量の低い相が出現するため容量が低下して好ましくない。Mgの効果が充分発揮でき、かつ高い容量が得られる最も望ましいvの値が $0.008 \le v \le 0.012$ の範囲である。

 $\{0028\}$ また、Co量を表わすxの値は $0.5 \le x$ <0.85の範囲であり、望ましくは $0.7 \le x < 0.8$ 

2の範囲である。xの値が0.5 未満の場合、容量は著 しく低下し、好ましくない。また、xの値が0.85 以 上の場合には深い充電、深い放電におけるサイクル性が 悪く、好ましくない。高い容量が得られ、かつ深い充 電、深い放電におけるサイクル性能が良好な最も望まし いxの値は0.75≤x≤0.82の範囲である。 [0029] NはNi, Mn, Fe, Si, Al, C a, Cu, P, In, Sn, Mo, Nb, Y, Bi, B から選ばれた少なくとも1種で、好ましくはNi, M n, Fe, Si, Al, Ca, Cu, Sn, P, In, Bから選ばれた少なくとも1種であり、さらに好ましく はNi, Mn, Fe, Si, Al, P, In, Bから選 ばれた少なくとも1種であり、最も好ましくはSi,A 1, P, Bから選ばれた少なくとも1種である。zの値 は充電状態、放電状態により変動せず、その範囲は0≦  $z \le 0.5$ であり、望ましくは $0.01 \le z \le 0.15$  の 範囲であり、さらに望ましくは0.05≤z≤0.15の 範囲である。 z の値が 0.5 を越える場合には充放電時 における過電圧が高く、また、単一相が得られず、容量 の低い相が出現するため容量が低下して好ましくない。 Nの効果が充分発揮でき、かつ高い容量が得られる最も 望ましい z の値は0.05 ≤ z ≤ 0.15の範囲である。 【0030】(3)さらに、本発明の電池および正極 は、一般式Li,Mg,Mn,N,O,(但し、NはNi, C o, Fe, Si, Al, Ca, Cu, P, In, Sn, Mo, Nb, Y, Bi, Bから選ばれた少なくとも1種 を表わし、w, v, x, zはそれぞれ0≤w≤1.2,  $0.001 \le v < 0.02$ ,  $0.5 \le x < 0.85$ ,  $0 \le z$ ≦0.5 の数を表わす)で示される複合酸化物を用いる ことを特徴とする。望ましくはw, v, x, zはそれぞ  $h0.2 \le w \le 1.15$ ,  $0.002 \le v \le 0.015$ , 0.7≤x<0.85, 0.01≤z≤0.15の範囲であ り、さらに望ましくはw, v, x, z はそれぞれ0.2  $\leq w \leq 1.05$ ,  $0.008 \leq v \leq 0.012$ ,  $0.75 \leq$ x ≤ 0.82, 0.05 ≤ z ≤ 0.15の範囲である。 【0031】本発明の新規な正極活物質はLiの位置に Mgが存在することから、wは1以上の値をとり得ない はずであるが、実際にはLiは焼成の過程で炭酸リチウ ムや酸化リチウム、水酸化リチウムなどの副生成物を形 成しやすく、その結果、化学分析によって求めたLi量 は1よりも大きい値をとることがある。しかし、これら 過剰のLiは正極活物質の周りを覆っているだけであ り、LiMe〇、構造内には取り込まれてはおらず、あ くまで、Liの位置にMgが存在する構造をとってい

【0032】本発明の新規な正極活物質は一般式Li、Mg、Mn、N、O、で示されるものであって、Li量を

表わすwの値は充電状態、放電状態により変動し、その

範囲は0≦w≤1.2 であり、望ましくは0.2≦w≤

1.15の範囲であり、さらに望ましくは0.2≦w≦

1.05の範囲である。即ち充電によりLiイオンのデ

ィインターカレーションが起こりwの値は小さくなり、 放電によりしiイオンのインターカレーションが起こり

wの値は大きくなる。Li量が1.2 よりも多いと焼成 の過程で生成する炭酸リチウムや酸化リチウム、水酸化 リチウムなどの副生成物が多くなりすぎるため、これら

の物質が電極を作製する際に使用する結着剤と反応し て、うまく電極を作製できない。電極をうまく作製する ためには、副生成物量が少ないほど良く、wの値が1. 2以下であり、望ましくは1.15以下であり、さらに 望ましくは1.05 以下である。

【0033】また、Mg量を表わすvの値は充電、放電 により変動しないが、0.001 ≦v<0.02の範囲 であり、望ましくは0.002≦ v≦0.015 の範囲 であり、さらに望ましくは0.008≤v≤0.012の 範囲である。 v の値が0.001 未満の場合、Mgの効果が 充分発揮されず、深い充電、深い放電におけるサイクル 性が悪く、容量も低下し、好ましくない。また、vの値 が0.02 を越える場合には単一相が得られず、容量の 20 低い相が出現するため容量が低下して好ましくない。M gの効果が充分発揮でき、かつ高い容量が得られる最も 望ましい v の値は0.008 ≤ v ≤ 0.012の範囲であ る。

【0034】また、Mn量を表わすxの値は0.5≦x <0.85の範囲であり、望ましくは0.7≦x<0.8 5の範囲であり、さらに望ましくは0.75≤x≤0.8 2の範囲である。xの値が0.5 未満の場合、容量は著 しく低下し、好ましくない。また、xの値が0.85 以 上の場合には深い充電、深い放電におけるサイクル性が 30 悪く、好ましくない。高い容量が得られ、かつ深い充 電、深い放電におけるサイクル性能が良好な最も望まし いxの値は0.75≤x≤0.82の範囲である。

[0035] NはNi, Co, Fe, Si, Al, C a, Cu, P, In, Sn, Mo, Nb, Y, Bi, B から選ばれた少なくとも1種で、好ましくはNi, C o, Fe, Si, Al, Ca, Cu, Sn, P, In, Bから選ばれた少なくとも1種であり、さらに好ましく はNi, Co, Fe, Si, Al, P, In, Bから選 ばれた少なくとも1種であり、最も好ましくはSi, A 40 1, P, Bから選ばれた少なくとも1種である。zの値 は充電状態、放電状態により変動せず、その範囲は0≤  $z \le 0.5$ であり、望ましくは $0.01 \le z \le 0.15$  の 範囲であり、さらに望ましくは0.05≤z≤0.15の 範囲である。zの値が0.5 を越える場合には充放電時 における過電圧が高く、また、単一相が得られず、容量 の低い相が出現するため容量が低下して好ましくない。 Nの効果が充分発揮でき、かつ高い容量が得られる最も 望ましいzの値は0.05≦z≦0.15の範囲である。 【0036】(4)また、本発明の電池および正極は、

一般式Li,Mg,Fe,NzO,(但し、NはNi,C o, Mn, Si, Al, Ca, Cu, P, In, Sn, Mo, Nb, Y, Bi, Bから選ばれた少なくとも1種 を表わし、w, v, x, z はそれぞれ $0 \le w \le 1.2$ ,  $0.001 \le v < 0.02$ ,  $0.5 \le x < 0.85$ ,  $0 \le z$ ≦0.5の数を表わす)で示される複合酸化物を用いるこ とを特徴とする。望ましくはw, v, x, z はそれぞれ  $0.2 \le w \le 1.15$ ,  $0.002 \le v \le 0.015$ , 0.  $7 \le x < 0.85$ ,  $0.01 \le z \le 0.15$ の範囲であ り、さらに望ましくはw, v, x, z はそれぞれ0.2  $\leq w \leq 1.05$ ,  $0.008 \leq v \leq 0.012$ ,  $0.75 \leq$  $x \le 0.82$ ,  $0.05 \le z \le 0.15$ の範囲である。 【0037】本発明の新規な正極活物質はLiの位置に Mgが存在することから、wは1以上の値をとり得ない はずであるが、実際にはLiは焼成の過程で炭酸リチウ ムや酸化リチウム、水酸化リチウムなどの副生成物を形 成しやすく、その結果、化学分析によって求めたLi量

は1よりも大きい値をとることがある。しかし、これら 過剰のLiは正極活物質の周りを覆っているだけであ り、LiMeO、構造内には取り込まれてはおらず、あ くまで、Liの位置にMgが存在する構造をとってい

【0038】本発明の新規な正極活物質は一般式Li。 Mg、Fe、N、O、で示されるものであってLi量を表 わすwの値は充電状態、放電状態により変動し、その範 囲は $0 \le w \le 1.2$  であり、望ましくは $0.2 \le w \le 1.$ 15の範囲であり、さらに望ましくは0.2≦w≦1.0 5の範囲である。即ち充電によりLiイオンのディイン ターカレーションが起こりwの値は小さくなり、放電に よりLiイオンのインターカレーションが起こりwの値 は大きくなる。Li量が1.2 よりも多いと焼成の過程 で生成する炭酸リチウムや酸化リチウム、水酸化リチウ ムなどの副生成物量が多くなりすぎるため、これらの物 質が電極を作製する際に使用する結着剤と反応して、う まく電極を作製できない。電極をうまく作製するために は、副生成物量が少ないほど良く、wの値が1.2以下 であり、望ましくは1.15以下であり、さらに望まし くは1.05 以下である。

【0039】また、Mg量を表わすvの値は充電、放電 により変動しないが、0.001≦v<0.02の範囲で あり、望ましまくは0.002≤ v ≤ 0.015 の範囲 であり、さらに望ましくは0.008≤v≤0.012の 範囲である。vの値が0.001未満の場合、Mgの効果が 充分発揮されず、深い充電、深い放電におけるサイクル 性が悪く、容量も低下し、好ましくない。また、Vの値 が0.02 を越える場合には単一相が得られず、容量の 低い相が出現するため容量が低下して好ましくない。M gの効果が充分発揮でき、かつ高い容量が得られる最も 望ましいvの値は0.008≦v≦0.012の範囲であ

【0040】また、Fe量を表わすxの値は0.5≦x <0.85の範囲であり、望ましくは0.7≤x<0.8 5の範囲であり、さらに望ましくは $0.75 \le x \le 0.8$ 2の範囲である。xの値が0.5 未満の場合、容量は著 しく低下し、好ましくない。また、xの値が0.85 以 上の場合には深い充電、深い放電におけるサイクル性が 悪く、好ましくない。高い容量が得られ、かつ深い充

電、深い放電におけるサイクル性能が良好な最も望まし いxの値は0.75≤x≤0.82の範囲である。 [0041] Nani, Co, Mn, Si, Al, C a, Cu, P, In, Sn, Mo, Nb, Y, Bi, B から選ばれた少なくとも1種で、好ましくはNi, C o, Mn, Si, Al, Ca, Cu, Sn, P, In, Bから選ばれた少なくとも1種であり、さらに好ましく はNi, Co, Mn, Si, Al, P, In, Bから選 ばれた少なくとも1種であり、最も好ましくはSi, A 1, P, Bから選ばれた少なくとも1種である。zの値 は充電状態、放電状態により変動せず、その範囲は0≦  $z \le 0.5$ であり、望ましくは $0.01 \le z \le 0.15$  の 範囲であり、さらに望ましくは0.05≦z≦0.15の 範囲である。zの値が0.5 を越える場合には充放電時 における過電圧が高く、また、単一相が得られず、容量 の低い相が出現するため容量が低下して好ましくない。 Nの効果が充分発揮でき、かつ高い容量が得られる最も 望ましいzの値は0.05≤z≤0.15の範囲である。 【0042】電解液は、例えばプロピレンカーボネー ト、プロピレンカーボネート誘導体、エチレンカーボネ ート, ブチレンカーボネート, ビニレンカーボネート, ガンマーブチロラクトン、ジメチルカーボネート、ジエ チルカーボネート、メチルエチルカーボネート、1,2 -ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、 ジメチルスルフォキシド、1,3-ジオキソラン,ホル ムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセ トニトリル、ニトロメタン、ギサンメチル、酢酸メチ ル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、リン酸 トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導 体, ジエチルエーテル、1, 3-プロバンサルトン, ス ルホラン、3-メチル-2-オキサゾリジン、テトラヒ ドロフラン、テトラヒドロフラン誘導体、ジオキソラ ン、1,2-ジエトキシエタン、また、これらのハロゲ 40 ン化物などからなる群より選ばれた少なくとも一つ以上 の非水溶媒とリチウム塩、例えばLiClO., LiB F<sub>4</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, LiCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>, L iAsF<sub>6</sub>, LiSbF<sub>6</sub>, LiB<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>, LiAlC 1, LiCl, LiBr, LiI, 低級脂肪族カルボン 酸リチウム、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸 リチウムなどからなる群より選ばれた少なくとも一つ以 上の塩との混合溶液、また、これらの混合溶液とポリ マ、例えばポリアクリロニトリル、ポリエチレンオキサ イド、ポリフッ化ビニリデン、ポリメタクリル酸メチ

ル、ヘキサフロロプロピレンからなる群より選ばれた少 なくとも一つ以上とを混合したゲル状電解液を用いるこ とにより、本発明の正極は良好な特性を示す。

【0043】負極には、アルカリ金属イオンを可逆的に 吸蔵放出できる物質を用いることにより、本発明の正極 は良好な特性を示す。アルカリ金属イオンを可逆的に吸 蔵放出できる物質では、グラフアイト, 熱分解グラフア イト, 炭素繊維, 気相成長炭素質材料, ビッチ系炭素質 材料、コークス系炭素質材料、フエノール系炭素質材

料、レーヨン系炭素質材料、ポリアクリロニトリル系炭 素質材料、ニードルコークス、ポリアクリロニトリル系 炭素繊維、グラッシーカーボン、カーボンブラック、フ ルフリルアルコール系炭素質材料、ポリバラフエニレン 等導電性材料からなる群より選ばれた低結晶性炭素、高 結晶性炭素のうちの少なくとも一つあるいはこれらを複 数個組合せた炭素材料からなる群より選ばれた少なくと も一つ以上のカーボン材料や、これらカーボン材料に、 周期表IIIb , IVb, Vb族原子を含む酸化物またはカ ルコゲン化合物、とれらの非晶質材料を被覆、または融 合させた材料からなる群より選ばれた少なくとも一つ以 上の複合材料、ポリアセン、ポリパラフェニレン、ポリ アニリン、ポリアセチレン、ジスルフィド化合物等導電 性高分子材料, LixFe,O,, LixFe,O,, Lix WOz, 周期表IIIb , IVb, Vb族原子を含む酸化 物、カルコゲン化合物、これらの非晶質材料が好まし

【0044】本発明の可逆的に充放電が可能な電池の用 途は、特に限定されないが、例えばノートパソコン、ペ ン入力パソコン、ポケットパソコン、ノート型ワープ 30 ロ、ポケットワープロ、電子ブックプレーヤ、携帯電 話、コードレスフォン子機、ページャ、ハンディターミ ナル、携帯コピー、電子手帳、電卓、液晶テレビ、電気 シェーバ, 電動工具, 電子翻訳機, 自動車電話, トラン シーバ、音声入力機器、メモリカード、バックアップ電 源、テープレコーダ、ラジオ、ヘッドホンステレオ、携 帯プリンタ、ハンディクリーナ、ポータブルCD、ビデ オムービ、ナビゲーションシステムなどの機器用の電源 や、冷蔵庫、エアコン、テレビ、ステレオ、温水器、オ ーブン電子レンジ、食器洗い器、洗濯機、乾燥器、ゲー ム機器、照明機器、玩具、ロードコンディショナ、医療 機器、自動車、電気自動車、ゴルフカート、電動カー ト、電力貯蔵システムなどの電源として使用することが できる。また、民生用の他、軍需用、宇宙用としても用 いることができる。

【0045】本発明の正極活物質を用いることにより、 高容量化、長寿命化、充放電時における過電圧の低下、 レート特性や自己放電特性、高温特性、安全性の改善等 のあらゆる電池特性の面で高性能化を図れる。また、本 発明の電極及びこれを用いた電池を種々のシステムに使 50 用することにより、システムのコンパクト化及び軽量化 が図れる。加えて、ハイレートでの充放電が必要なシステムへの適用が可能となる。

【0046】具体的に本発明の作用を説明する。本発明の正極活物質は、リチウムの挿入、脱離が容易な層状、もしくはジグザグ層状構造であることから、大電流での充放電に優れた特性を示す。さらに、本発明の正極活物質はLiの位置にMgが置換した構造を持っている。Liは1価であるから、2価のMgがLiの位置に置換すると、Liの空格子点が生成し、そこにOから引き寄せられた電子が入り込み、Oに正孔が導入される。この正 10 孔を使って電子が容易に移動できることから、本発明の正極活物質は電子伝導性が従来の材料よりも優れた特徴を有する。これらは、ホール効果の測定からも確認でき、ホール係数がSi並の高い値を示すことからも伝導性の高い材料であることが証明されている。

【0047】本発明の正極活物質の電子伝導率は従来の正極活物質に比べて、10~100倍も大きく、場合によっては、低温において電子伝導率が高くなる金属的な挙動を示す。

【0048】本発明の正極活物質はLiの位置にMgが 置換した構造であることから、充電時にLiが脱離した 後にもLi層内にMgが脱離せずに存在しているため、 これが柱となり大きな構造変化、もしくは格子の体積変 化が起こらない(ピラー効果)。LiMeO,はLiがM eの1/2の量脱離したLi。、MeO,まではLi層を 挟んでいるO層とO層の間の電子密度がLiの脱離とと もに増加するため、その反発力によって膨張する。Li 。。MeOxよりもさらにLiが脱離すると、3価のMe 量よりも電荷密度の高い4価のMe量の方が増加し、M e層とO層とが引き付けられて、先とは反対に収縮す る。層状、もしくはジグザグ層状構造を持つLiMeO 、ではこれら膨張、収縮は主としてc軸格子定数の変化 に大きく現われる。また、これらはLiが脱離する充電 時に起き、Liが挿入される放電時にはこれとは全く逆 の変化をたどる。この膨張、収縮が充放電のたびに繰り 返されると格子が崩壊して寿命となる。従来の正極活物 質ではこの膨張率、収縮率が高かったために、格子に対 するストレスが大きく、サイクル寿命が短かった。

【0049】本発明の正極活物質ではLiの位置にMgを置換させることにより、Oに導入された正孔がLi層 40を挟んでいるO層とO層の間の電子密度を低下させてO層とO層との間の反発力を抑制させることができる。これによって、Liの脱離に伴う膨張が抑制される。さらに、Oに導入された正孔がO層の電子密度を低下させるため、電荷密度の高い4価のMeが増加したMe層とO層との引力を抑制させることができる。これによって、Lio.sMeO₂からLiを脱離させたときの収縮が大幅に抑制される。

【0050】本発明の正極活物質では充電時における膨 張から収縮への変化はc軸格子定数のみに現われ、格子 50

体積の変化は極めて小さい。そのため、格子のストレス が著しく抑制され、寿命が大幅に延長する。

【0051】本発明の正極活物質はLiの位置にMgが置換することによって結晶構造が安定化するために、特に吸湿によるLiの脱離や、Liの位置へのMeの混入が防止できる。これにより、焼成時や電極作製時の取扱い環境における湿度の高低にかかわらず、安定した合成材料、および電極性能を得ることができる。また、Mgは焼結防止剤としての作用があるため、結晶粒の粗大化を抑制できる。粗大な結晶粒ができると、前述の充電時における膨張、収縮による構造ストレスを緩和できないために、容易に結晶粒に亀裂が生じ、寿命が短い。Mgの置換はこうした粗大粒の生成を抑制できる。

【0052】さらに、Mn, Co, FeはNiに比べて酸化し難いため、これらのピラー効果により長寿命化が図れる。Mg, Mo, Cu, Al, Cs, Siは正極活物質の電気伝導性を高める作用があるため、充放電時における過電圧を低下させることができる。

【0053】また、B, P, Siまイオン半径が小さいため、これらの置換により正極活物質の格子体積を収縮させ、充電時の格子体積の膨張による崩壊を抑制して寿命を延長させることができる。Ca, Y, Nb, Al, Mg, B, Siは酸素放出能が低く、酸化物として安定に存在するため、高温特性に優れ、かつ安定性を改善できる。また、Si, In, Sn, Mg, Ca, Biによる置換は結晶中で欠陥を生じやすいため、高容量化を図れるほか、レート特性の改善にも効果がある。

#### 【発明の実施の形態】

[0054]

(比較例1)正極材料の原料として、LiOH, Ni (OH)。中に10原子%のCoを共沈させたNi。。C o。1(OH) を用いて、LiNi。,Co。10,の組 成となるように調製し、これらをAr雰囲気中でボール ミルを使用して室温で15h混合した。これを酸素雰囲 気中で150℃で1h保持し、さらに470℃で2h保 持した後、720℃で50h焼成して正極材料を得た。 X線回折の測定には気密チャンバー付の回転対陰極式試 料水平型X線回折装置(RINT2000型,リガク社製)を使 用した。試料をArグローブボックス中でガラスホルダ ーに取り付けて、空気との接触を避けるため表面をマイ ラフィルムで覆った。これを、Be窓を設けた気密チャ ンバー内にセットし、Heガスを流しながら、空気中の 水分の影響を最小限に抑えて測定した。管電流250m A, 管電圧50kV, CuKα線源を用い、2θが15 ~90 deg.の範囲を、ステップ幅0.01 deg., 計測時 間0.5sec のステップスキャンで測定した。なお、 $2\theta$ の測定精度を上げるため、各試料毎に測定前には2軸の ポジショニングを行った。高い精度で格子定数を得るた め、測定された格子定数とcos<sup>2</sup> θ との関数を最小二乗法 を使って近似し、精密な格子定数を求めた。X線回折の 10

測定結果より、得られた正極材料は六方晶で、α-Na FeO,型の層状構造であることを確認した。図1にa 軸格子定数、c軸格子定数、格子体積を示す。

【0055】(比較例2)正極材料の原料として、Li OH, Ni(OH), 中に10原子%のCoと1原子%の Mgを共沈させたNi。,Co。,Mg。,o1(OH), を用 いてLiNi。。。Co。、Mg。。。O、の組成となるよう に調製し、これらをAr雰囲気中でボールミルを使用し て室温で15h混合した。これを酸素雰囲気中で150℃ で1h保持し、さらに470℃で2h保持した後、72 O℃で50h焼成して正極材料を得た。X線回折の測定 には気密チャンバー付の回転対陰極式試料水平型X線回 折装置 (RINT2000型, リガク社製)を使用した。試料を Arグローブボックス中でガラスホルダーに取り付け て、空気との接触を避けるため表面をマイラフィルムで 覆った。これを、Be窓を設けた気密チャンバー内にセ ットし、Heガスを流しながら、空気中の水分の影響を 最小限に抑えて測定した。管電流250mA,管電圧5 0 k V, C u K α線源を用い、2 θ が 1 5 ~ 9 0 deg.の 範囲を、ステップ幅0.01 deg., 計測時間0.5 sec の ステップスキャンで測定した。なお、 $2\theta$ の測定精度を 上げるため、各試料毎に測定前にはz軸のポジショニン グを行った。高い精度で格子定数を得るため、測定され た格子定数とcos<sup>1</sup> θ との関数を最小二乗法を使って近似 し、精密な格子定数を求めた。X線回折の測定結果よ り、得られた正極材料は六方晶で、 $\alpha - NaFeO$ 、型 の層状構造であることを確認した。図1に a 軸格子定 数, c 軸格子定数, 格子体積を示す。比較例1と比較し てa軸格子定数,c軸格子定数,格子体積いずれも大き いことから、Niの位置にMgが置換している。 【0056】(実施例1)正極材料の原料として、Li OH, Ni(OH), 中に10原子%のCoを共沈させた Ni。,,Co。,1(OH),、及びMg(NO),を用いてL iNi。。。Co。、1Mg。、o1O2の組成となるように調製

し、これらをAr雰囲気中でボールミルを使用して室温 で15h混合した。これを酸素雰囲気中で150℃で1h 保持し、さらに470℃で2h保持した後、720℃で 50h焼成して正極材料を得た。X線回折の測定には気 密チャンバー付の回転対陰極式試料水平型X線回折装置 (RINT2000型, リガク社製)を使用した。試料をArグ 40 ローブボックス中でガラスホルダーに取り付けて、空気 との接触を避けるため表面をマイラフィルムで覆った。 これを、Be窓を設けた気密チャンバー内にセットし、 Heガスを流しながら、空気中の水分の影響を最小限に 抑えて測定した。管電流250mA,管電圧50kV, Cu Kα線源を用い、2θが15~90 deq.の範囲を、 ステップ幅0.01deg., 計測時間0.5 sec のステップ スキャンで測定した。なお、 $2\theta$ の測定精度を上げるた め、各試料毎に測定前にはz軸のポジショニングを行っ

数とcos³θとの関数を最小二乗法を使って近似し、精密 な格子定数を求めた。X線回折の測定結果より、得られ た正極材料は六方晶で、α-NaFeO、型の層状構造 であることを確認した。図1に a 軸格子定数, c 軸格子 定数,格子体積を示す。比較例1及び2と比較してa軸 格子定数,c軸格子定数,格子体積いずれも大きいこと から、Liの位置にMgが置換している。

【0057】(実施例2)正極材料の原料として、Li OH, Ni(OH), 中に10原子%のCoを共沈させた Ni。。Co。、(OH)、及びMg(SH)、を用いてし iNi。。Co。、1Mg。。。1O2の組成となるように調製 し、これらをAr雰囲気中でボールミルを使用して室温 で15h混合した。これを酸素雰囲気中で150℃で1h 保持し、さらに470℃で2h保持した後、720℃で 50h焼成して正極材料を得た。X線回折の測定には気 密チャンバー付の回転対陰極式試料水平型X線回折装置 (RINT2000型, リガク社製)を使用した。試料をArグ ローブボックス中でガラスホルダーに取り付けて、空気 との接触を避けるため表面をマイラフィルムで覆った。 これを、Be窓を設けた気密チャンバー内にセットし、 Heガスを流しながら、空気中の水分の影響を最小限に 抑えて測定した。管電流250mA,管電圧50kV, Cu K α 線源を用い、2 θ が 1 5 ~ 9 0 deg. の範囲を、 ステップ幅0.01deq., 計測時間0.5 sec のステップ スキャンで測定した。なお、 $2\theta$ の測定精度を上げるた め、各試料毎に測定前にはz軸のポジショニングを行っ た。高い精度で格子定数を得るため、測定された格子定 数と $\cos^2\theta$ との関数を最小二乗法を使って近似し、精密 な格子定数を求めた。X線回折の測定結果より、得られ た正極材料は六方晶で、α-NaFeO、型の層状構造 であることを確認した。実施例1とほぼ同じa軸格子定 数, c軸格子定数,格子体積が得られたことから、Li の位置にMgが置換している。 【0058】(比較例3)図2に示したセルを使って以

下の要領で電子伝導率を測定した。空気中の水分の影響 を避けるため、湿度3%のドライルーム内で、正極活物 質として比較例1及び2の材料とバインダーとしてポリ フッ化ビニリデン粉末を93:7の重量比で混合し、 4.7 ton/cm<sup>2</sup>の圧力で直径15mm, 厚み0.35mmのデ ィスク状に加圧成型した。このディスクの両面をイオン スパッター装置(E-1030型, 日立社製)を用いて Pt-Pdを蒸着した。Arガス圧は0.02~0.04 torrで、放電電流は20mA、放電時間は片面で15分 である。ディスクの側面に付着した不要な蒸着部をエメ リー紙を用いて取り除いて、正極ペレット23とした 後、ディスクの両面にAgペースト22を塗布し、さら に端子21として厚さ33ミクロンの電解Cu箔を重ね 合わせ、ポリエチレンフィルムの絶縁膜25で覆ったス テンレス鋼板24に挟んで0.5 ton/cm の圧力を加え た。高い精度で格子定数を得るため、測定された格子定 50 てネジ止めした。これをポリエチレン膜でアルミ箔を被

示す。

の時の活物質重量は約20mgである。

覆したラミネートフィルム26に二重にして包み、熱圧 着して気密性を確保した。測定温度は50℃から液体窒 素温度(-196℃)の範囲であり、活物質内部まで均 一温度となるように1時間放置後の1kHzの交流抵抗 を測定した。図3に電子伝導率の温度依存性を示す。電 子伝導率は低温側ほど低く、-40℃においては0.0 2~0.1S/mと低い。また、電子伝導率σの温度T に対する変化率 $\delta\sigma/\delta T$ が、グラフには記載していな いが、50℃から-196℃の温度範囲において正であ り、40℃から-20℃の温度範囲においても正であ

【0059】(実施例3)図2に示したセルを使って以 下の要領で電子伝導率を測定した。空気中の水分の影響 を避けるため、湿度3%のドライルーム内で、正極活物 質として実施例1の材料とバインダーとしてポリフッ化 ビニリデン粉末を93:7の重量比で混合し、4.7 ton /cm²の圧力で直径15mm, 厚み0.35mmのディスク状 に加圧成型した。このディスクの両面をイオンスパッタ -装置(E-1030型, 日立社製)を用いてPt-Pd を蒸着した。Arガス圧は0.02~0.04 torrで、放 20 電電流は20mA、放電時間は片面で15分である。デ ィスクの側面に付着した不要な蒸着部をエメリー紙を用 いて取り除いて、正極ペレット23とした後、ディスク の両面にAgペースト22を塗布し、さらに端子21と して厚さ33ミクロンの電解Cu箔を重ね合わせ、ポリ エチレンフィルムの絶縁膜25で覆ったステンレス鋼板 24に挟んで0.5 ton/cm²の圧力を加えてネジ止めし た。これをポリエチレン膜でアルミ箔を被覆したラミネ ートフィルム26に二重にして包み、熱圧着して気密性 を確保した。測定温度は50℃から液体窒素温度(-1 96℃)の範囲であり、活物質内部まで均一温度となる ように1時間放置後の1kHzの交流抵抗を測定した。 図3に電子伝導率の温度依存性を示す。電子伝導率は低 温側ほど高く、-40℃においては1000S/m以上 と高い。また、電子伝導率σの温度Τに対する変化率δ σ/δTが、50℃から-196℃の温度範囲において 負であり、40℃から-20℃の温度範囲においても負

【0060】(実施例4)正極活物質として実施例1の 材料を使用してれと、バインダー、及び導電剤を85: 5:10の重量比で混合し、得られた合剤を厚さ20μ mの硬質化処理アルミニウム箔に塗布した。導電剤には 比表面積が270m<sup>2</sup>/g の人造黒鉛を用いた。バイン ダーにはポリフッ化ビニリデンを使用し、N-メチルー 2-ピロリドン (NMP) にPVDFを溶解させた溶液 を用いて正極活物質と導電剤の混合物に添加した。塗布 後の電極を、80℃で2時間乾燥してNMPを揮発させ た後、1.5 ton/cm<sup>2</sup> の圧力でプレスし、真空中120 ℃で16時間乾燥した。電極面積は1.0cm×1.0cm で、合剤密度は2.8~3.1g/cm<sup>3</sup>の範囲であり、と

【0061】充放電試験は図4に示した構成でステンレ ス鋼板45により両面からネジ止めされたセルをガラス 容器47に設置して行った。セルは、露点が-67℃以 下のArグローブボックス中で、ステンレス鋼板(SUS3 04) 45, セパレータ (ポリエチレン製微孔膜) 41, 対極(Li金属) 46, セパレータ41, 参照極(Li金 属)43,セパレータ41,正極44,セパレータ4 1, ステンレス鋼板45の順に積層し、ネジ止めした 後、端子48を接続してガラス容器47内に収納した。 10 セパレータ41と正極44は予め電解液42を充分に含 浸させた。電解液42としては、六フッ化リン酸リチウ ムと体積比1:2のエチレンカーボネートとジメチルカ ーボネートの混合溶媒によって、LiPF。の濃度が1 Mの溶液となるように調製したものを使用した。電流密 度0.55mA/cm2の定電流で正極活物質1gに対して 一定の容量(50,100,150,200,220,2 50mAh/g, 274mAh/g) まで充電し、1時 間休止後、電極を取り出して、1,2-ジメトキシエタ ン中で10分間洗浄後、風乾したものを使用して、X線 回折を測定した。図5亿 c 軸格子定数の変化を、図6 に a軸格子定数に対するc軸格子定数(c/a)の変化を

【0062】一方、正極材料として実施例1の材料を使 用し、導電剤として黒鉛を結着剤としてポリフッ化ビニ リデンを重量比で88:7:5となるように秤量、らい かい機で30分混練後、厚さ20μのアルミ箔の両面に 塗布した。

【0063】負極材料として人造黒鉛を93重量%, 結 着剤としてポリフッ化ビニリデンを7重量%調製した合 剤を用い、厚さ30μの銅箔の両面に塗布した。正負両 極はプレス機で圧延成型し、端子をスポット溶接した後 150℃で5時間真空乾燥した。図7に本実施例による 電池構造の一例を示す。微多孔性ポリプロピレン製セパ レータ71を介して正極72と負極73を積層し、これ を渦巻状に捲回し、アルミ製の電池缶74に挿入した。 電池缶74内部の上下にはそれぞれの電極が電池缶74 あるいは電池内蓋75に接触してショートすることがな いように絶縁性のフィルム(インシュレータ)78を設 置してある。負極端子76は電池缶74に、正極端子7 7は電池内蓋75に溶接した。また、電池内蓋75には 安全弁(電流遮断弁)79が接続され、10気圧以上の 内圧上昇によって安全弁(電流遮断弁)79が変形し両 者の電気的接触が断たれるようになっている。電解液に は1molのLiPF。を1リットルのエチレンカーボネ ートとジエチルカーボネートの混合溶液に溶解したもの を使用し、電池缶74内に注液した。電池蓋を電池缶に 取り付けて直径14mm,高さ50mmの1400mAh容 量の円筒型電池を作製した。電池は1400mAで4. 50 2 V まで定電流で充電後、4.2 V で3時間定電圧充

電し、1400mAで2.7V まで放電する充放電を数 回繰り返し行い、1400mAで4.2V まで充電し、 これを電池容量の100%を充電した状態として、正極 を取り出して1、2-ジメトキシエタン中で10分間洗 浄後、発光分光分析法(ICP) によりLi量を求め た。さらに、1400mAで2.7Vまで放電し、これ を電池容量の100%を放電した状態として、正極を取 り出して1,2-ジメトキシエタン中で10分間洗浄 後、発光分光分析法(ICP)によりLi量を求めた。 これにより、電池作動領域を確認したところ、LiがM 10 e 1 モルに対して0.87モル(Liの脱離量Xでは0. 12モル)から0.19 (Liの脱離量Xでは0.80モ ル)までの領域であった。

23

【0064】図5より、電池容量の100%を充電した 状態から、電池容量の100%を放電した状態に至るま でのc軸格子定数の最大値clmaxと最小値clminとの 変化率 ( c l a a x - c l a a a ) / c l a a a を求めると、そ の値は0.02と小さい。また、Li。,MeO,のc軸 格子定数の最大値c2』。と、Lio、MeOzのc軸格 子定数の最小値 c 2 , , との変化率 ( c 2 , , , - c 2 , , , ) 20 /c2,,,も0.01と小さい。図6より、Li,,Me O<sub>2</sub>のa軸格子定数alに対するc軸格子定数clの割 合の最大値(c1/a1) axと、Lio, MeO,のa軸 格子定数a2に対するc軸格子定数c2の割合の最小値 (c2/a2),,,との差も0.1 の範囲内にある。

【0065】(比較例4)正極活物質として比較例1及 び2の材料を使用し、実施例4と同様にしてX線回折を 測定した。図8に比較例1の材料を使用した場合の c 軸 格子定数の変化を、図9にa軸格子定数に対するc軸格 子定数(c/a)の変化を示す。また、図10に比較例 2の材料を使用した場合の c 軸格子定数の変化を、図1 1にa軸格子定数に対するc軸格子定数(c/a)の変

【0066】一方、正極材料として比較例1及び2の材 料を使用し、導電剤として黒鉛を結着剤としてポリフッ 化ビニリデンを重量比で88:7:5となるように秤 量, らいかい機で30分混練後、厚さ20μのアルミ箔 の両面に塗布した。

【0067】負極材料として人造黒鉛を93重量%,結 着剤としてポリフッ化ビニリデンを7重量%調製した合 40 剤を用い、厚さ30μの銅箔の両面に塗布した。正負両 極はプレス機で圧延成型し、端子をスポット溶接した後 150℃で5時間真空乾燥した。実施例4と同様にして 微多孔性ポリプロピレン製セパレータ71を介して正極 72と負極73を積層し、これを渦巻状に捲回し、アル ミ製の電池缶74に挿入した。負極端子76は電池缶7 4に正極端子77は電池内蓋75に溶接した。電解液に は1 mol のLiPF。を1リットルのエチレンカーボネ ートとジエチルカーボネートの混合溶液に溶解したもの

取り付けて実施例4と同様の直径14mm, 高さ50mmの 1400mAh容量の円筒型電池を作製した。電池は1 400mAで4.2V まで定電流で充電後、4.2V で 3時間定電圧充電し、1400mAで2.7V まで放電 する充放電を数回繰り返し行い、1400mAで4.2 V まで充電し、これを電池容量の100%を充電した 状態として、正極を取り出して1,2-ジメトキシエタ ン中で10分間洗浄後、発光分光分析法(ICP)によ りLi量を求めた。さらに、1400mAで2.7V ま で放電し、これを電池容量の100%を放電した状態と して、正極を取り出して1,2-ジメトキシエタン中で 10分間洗浄後、発光分光分析法(ICP)によりLi 量を求めた。これにより、電池作動領域を確認したとこ ろ、比較例1の材料ではLiがMelモルに対してO. 89 モル (Liの脱離量Xでは0.11モル)から0. 22(Liの脱離量Xでは0.78モル)までの領域であ り、さらに、LiがMelモルに対して0.30モル(L iの脱離量Xでは0.70モル)よりも減少すると六方晶 が2相に分離した。比較例2の材料ではLiがMelモ ルに対して0.90モル(Liの脱離量Xでは0.10モ ル)から0.23(Liの脱離量Xでは0.77モル)ま での領域であった。

【0068】図8及び図10より、電池容量の100% を充電した状態から、電池容量の100%を放電した状 態に至るまでのc軸格子定数の最大値cl"。、と最小値 cl,,,との変化率(cl,,,-cl,,,)/cl,,,が、 0.039~0.050と大きい。また、Li。sMeOz のc軸格子定数の最大値c2.xと、Li, MeOzのc 軸格子定数の最小値 c 2 1, との変化率(c 2 1, - c 2 "i,,)/c2"i,も0.040~0.058と大きい。図9 及び図11より、Lio.sMeOzのa軸格子定数alに 対するc軸格子定数clの割合の最大値(cl/al) "uxと、Li。.,MeO,のa軸格子定数a2に対するc 軸格子定数 c 2 の割合の最小値 ( c 2 / a 2 )。,。との差 も0.20~0.27と大きい。

【0069】(実施例5)正極材料として表1から表8 に示した組成の材料を使用し、導電剤として黒鉛を結着 剤としてポリフッ化ビニリデンを重量比で88:7:5 となるように秤量、らいかい機で30分混練後、厚さ2 0μのアルミ箔の両面に塗布した。

【0070】負極材料として人造黒鉛を93重量%, 結 着剤としてポリフッ化ビニリデンを7重量%調製した合 剤を用い、厚さ30μの銅箔の両面に塗布した。正負両 極はプレス機で圧延成型し、端子をスポット溶接した後 150℃で5時間真空乾燥した。実施例4と同様にして 微多孔性ポリプロピレン製セパレータ71を介して正極 72と負極73を積層し、これを渦巻状に捲回し、アル ミ製の電池缶74に挿入した。負極端子76は電池缶7 4に、正極端子77は電池内蓋75に溶接した。電解液 を使用し、電池缶74内に注液した。電池蓋を電池缶に 50 には1molのLiPF。を1リットルのエチレンカーボ

ネートとジエチルカーボネートの混合溶液に溶解したも のを使用し、電池缶74内に注液した。電池蓋を電池缶 に取り付けて実施例4と同様の直径14mm, 高さ50mm の1400mAh容量の円筒型電池を作製した。電池は 1400mAで4.2V まで定電流で充電後、4.2V で3時間定電圧充電し、1400mAで2.7V まで放 電する充放電を5回繰り返し、5回目の放電容量を表1 に示した。サイクル寿命は5回目の放電容量を100% として70%の容量に達した時のサイクル回数を調べた ものであり、同じく表1に示す。レート特性では充電条 10 1に示した。 件に関しては1400m A で 4.2 V まで定電流で充電後、 4.2 V で3時間定電圧で充電し、放電条件に関しては\*

\* 280mAで2.7Vまで放電する0.2C放電と420 0mAで2.7V まで放電する3C放電をそれぞれ行 い、0.20 放電における容量を100%として30放 電における容量比を%で表1に表示した。また、過充電 試験では、2800mAの定電流で充電しつづけた場合 に発火する電池の割合を%で表1に示した。釘刺し試験 では1400mAで4.2V まで定電流で充電後、4. 2Vで3時間定電圧充電した電池を速さ5mm/secで釘 を電池に貫通させた場合に発火する電池の割合を%で表

[0071]

【表1】

表 1

	14 架 및 出	格晶系	G B	(回) 女婦	30智卫/	過光電試験	釘刺し試験
		(mAh)		5	0.2 C容且(%)	<b>桑火率(%)</b>	兔火率(%)
淋密室 5	Liw Nio. 8 Feo. 19 Mgo. 019 Sio. 0102	お状	1440	710	83	7.2	8.5
<b>水筋室</b> 5	LiwNio.8 Mno.10 Mgo.015 Slo.0102	启状	1520	790	9.1	5.1	1.3
状粘皮 5	LiwNio.8 Coo.19 Bo. 01 M90.0102	招 株	1500	810	80	4.8	7.3
加斯金5	LiwNic. & Coc. 1 Mgo. 01 Alo. 102	<b>尼</b> 状	1510	850	8.2	0.2	0.1
城路室5	LiwNio. & Coo. 1 5 Mgo. 01 Alo. 05 02	お状	1540	770	8.1	0.3	0.1
湖路室5	LiwNio.85 Coo.15 Mgo.o, Alo.102	股份	1510	710	8 5	0.1	0.4
無路倒5	LiwNia., Feo. 2 Mga. 018 Alo., 102	局状	1390	670	6 /	2.7	1.9
英皓例5	LiwNio.74no.2Mgo.015Aio.102	粉架	1450	089	8.1	1.9	2.8
版稿室5	LiwNig., Cog., Fec., Map. o, Alo., 02	B#	1420	650	7.1	1.6	1.8
湖街鱼5	LiwNio., Coo. 2 Mgo. 01 Alo. 102	粉型	1400	700	7.9	1.0	1.1
無隔盘5	LiwNio., Mno.18Mgo.o1 Bo.o1Afo.102	慰状	1470	680	8.7	0.8	0.3
斯福열5	LiwNio., Coo., Mho. 0 9 Hgo. 01 Po. 01 Alo. 102	局状	1410	720	8 5	8.4	5.3
無路室5	Liwhio.e Feo. 2 Mgp. 002 Cuo. 202	居状	1400	550	7.4	5.2	12.3
実施例5	LiwNio. 8 Mno. 2 5 Mgo. 0 0 1 Cuo. 1 5 O2	B 状	1380	510	9.1	4.7	2.6
承福包5	LiwNio. 6 Cag, Feo. 1 Mgo, o 1 Cuo. 2 02	吊状	1410	580	8 4	9.5	9.2
	LiwNio. 6 Coo. 2 Mgo. 01 Cuo. 2 O2	居状	1470	540	9.1	3.2	3.9
S	ತ	<b>尼</b> 状	1430	290	7.9	5.9	1.5
用器包5	LiwNio.s Coo.2 Mno.09 Mgo.01 Bo.01 Cuo.202	屈状	1400	620	88	7.7	4.1
湖路包5	LiwNio.eFeo.15Mgo.a1Po.0502	<b>米</b>	1640	099	7.5	9.0	0.3
凝結例5	70	茶	1510	680	8 5	0.8	0.8
州福金5	LiwNio.,7 Coo.19 Feb. 1 Mgo.01 Po.0102	免条	1530	069	7.8	11.2	10.3
別器室5	Liw Nio, 8 Coo, 19 Mgo, 01 Po. 01 O2	免款	1470	670	9.1	4.4	2.5
被客室5	LIWNIO.8 Mng.18 Mg.01 Bo.01 Po.01 02	<b>¥</b>	1420	700	8 1	2.7	1.8
附隔室5	LiwNia.a Coa.1 Mno.a a Mac.o1 Bo.o1 Po.o1 02	<b>₩</b>	1520	760	8.9	3.4	2.3
施富室 5	LIWNID.8 CO.1 MID. 08 M90.01 80.01 Cao.01 02	茶	1480	740	88	2.7	1.2

[0072]

\* \* 【表2】

表 2

	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	結晶系	8	(i)	3080/	過充電試験	打割し試験
	1	(mAh)		(可) 臣族	0.2 C容盘(%)	発火率(%)	是火俸(%)
城衙纽5	Li "Ni o. 8 Co. 1 Mno. 08 Mgo. 01 Bo. 01 Ino. 01 02	茶腔	1400	780	7.5	8.5	5.3
<b>张衙室5</b>	LiwNio.,7 Feb.,2 Mgo.o10 Sno.,1 02	四米	1360	730	69	7.8	5.0
頒簡室 5	LiwNio.,7Mno.,2 Mgo.o1 Sno.102	層状	1440	069	7.1	5.1	2.0
東施倒5	"Ni 0.7 Cap. 1 Feo. 1 Mgp. 01	母朱	1410	640	81	9.5	8.8
展階級5	LI "Nio., 7 Co., 2 Mgo. 01 Sno. 1 O2	B 状	1480	800	7.6	5.5	3.5
附隔包5	LiwNia.7 Feb. 2 Mgo. 015 Ino. 102	周朱	1570	750	8 8	7.8	15.0
実施例5	اړه	数	1540	650	8 8	6.1	2.0
東施例 5	L', N' 0.7 Co. 1 Feo. 1 Mgo. 01 1 no. 1 02	四米	1510	740	8.4	8.5	8.8
束施例 5	LiwNio.8 Coo.1 Mgo. 01 Ino.102	居状	1580	770	9 6	0.5	0.5
東新205	Liw Nio. 8 Mno. 08 Mgo. 01 Bo. 01 Ino. 102	西铁	1560	780	8.7	6.0	9.0
阿路第5	Liw Nio. 7 Cag. 1 Mng. 08 Mgc. 01 Bo. 01 Inc. 1 02	層状	1470	740	8 5	6.2	2.1
東語型 5	LiwNio.84 CDo. 1 Mno.04 M9o.01 Bo.01 Mop.0102	后状	1590	880	7.7	4.6	1.4
実施空 5	Bo.o1Nbo.c	服状	1540	820	80 80	1.3	0.3
東施例 5	Liw Nio. B Coo. 1 Mno. 08 Mg a. 01 Bo. 01 Yo. 01 02	码状	1470	620	9.1	2.5	4.1
州拓室 5	LIWNIO. B Coo. 1 Mno. 0 B Mgo. 0.1 Bo. 0.1 Bio. 0.1 02	迎朱	1510	009	68	7.7	5.0
気を対象を	Liw Nio, 7 Coo, 1 Mna. a a Mga. a 1 Bo, a 1 Alo, 1	投资	1490	880	0.6	10.8	2.8
	Sio.00102						
所需室 5		松	1520	810	8 1	4.2	13.3
	Alo. 1 Sio. 001 Sno. 001 02						
東插倒 5	LiwNio. B Coo. 1 Alo. 1 02	数数	1400	410	4.9	9.8	4.2
安施例5	LiwNio.7 Cog. 1 Alo. 1 Sno. 1 O2	茶品	1280	360	80	1 .	
実施例5	LiwNio. B Coo. 1 Mno. 102	茶	1510	380	2.7	86.8	1 .
城格包5	LiwNio.,7 Coo,1 Mno.,1 Geo., 102	松林	1340	4 6 0	43	75.1	6
闸吊室5	LI WIO. 7 COO. 1 CUO. 1 MOO. 1 D2	西铁	1290	4 8 0	36	85.4	45.0
無隔倒5	Liw Nic. > Coo. 1 Alc. 1 Ino. 1 Oz	居状	1340	410	9 2	8.2	5.3

[0073]

40 【表3】

. ,

30

## 表 3

		h Æ	5	ŧ	茶品茶		(回)	3C容量/	過充電試験	釘刺し試験
			H.	יואר	(mAh)	<b>iii</b> 30	(国)居依	0.2C容量(%)	<b>免火率(%)</b>	発火率(%)
実施例5	LiwCoo. aFe	LiwCoo aFeo. 1 aMgo. 0 1 8 Sio. 0 1 02	1 8 Sio. 0	1 02	層状	1450	490	81	9.2	2.5
実施例5	LiwCoo. BMr	LiwCoo. BMno. 19 Mgo. o 1 Sio. o 1 02	1 Sio.01	02	層状	1420	590	9.4	8.1	6.3
実施例5	LiwCoo. BNI	LiwCoo, BNI 0. 1 8 80. 0 1 Mgo. 0 1 02	1 Mgo. 0 1	02	数条	1430	510	8.7	10.8	5.3
実施例5	LiwCoo. BNi	LiwCoo. BNio. 1 Mg o. o 1 Al o. 102	Alo. 102		層状	1560	650	88	0.2	0.2
実施例5	Li "Coo. BMr	Liw Coo. aMno. 1M9 a. o 1 Bo. os Alo. os 02	Bo.osAl	0.0502	層状	1540	019	85	0.8	0.8
実施例5	LiwCoo. BNi	LiwCoo. aNio. 1Mn o. o sMgo. o 1 Alo. o 5 02	Mgo ol A	10.000	層状	1510	610	8.2	0.1	0.4
狀指例5	LiwCoo. 7Fe	LiwCoo. 7Feb. 2N90.01 9Alg. 102	9Alg. 102		層状	1490	011	7.3	2.7	9.6
実施例5	Limcoo, Mr	LiwCop. 1Mnp. 2M90.01 Alo. 102	Alo. 102		層状	1450	087	98	1.7	7.8
東結例5	LiwCoo 7Ni	LiwCon 7Nio. 1 Feo. 1 Mgo. 01 Alo. 102	10.01 Alp	. 102	層状	1520	057	9 /	1.6	5.8
実施例5	LiwCoo. 7N?	LiwCop. 7Nio. 2Mgo. 01 Alo. 102	A10.102		層状	1400	009	98	1.5	2.1
実施例5	LiwCoo , 1Mr	LiwCop, 7Mno. 19M90.01 80,01 Alo. 102	1 80.01	Alo. 102	層状	1470	580	68	5.8	6.3
東施例5	LIWCOD. 7Ni	10.1Mno.09	Mgo.orB	LlwCoo.7Nip.1Mno.09Mgo.01Bo.01Alo.102	層状	1610	620	83	6.4	4.3
実施例5	LiwCo <sub>0.8</sub> Fe	LiwCo, 8Fo, 2N90, 01 9Cuo, 202	9Cu <sub>0</sub> . 202		層状	1450	650	67	7.2	15.3
東插例 5	Li Coo. eMr	LiwCop. 6Mms. 2M90.01 Cuo. 202	Ouo. 202		層状	1480	610	1.1	3.7	8.6
東結例5	LiwCoo. eNi	Liw Coo. 6Nio. 1 Feb. 1 Mgo. 01 Oup.	10.01 Out	202	層状	1450	089	89	2.5	6.2
実施例5	LiwCoo. 6N)	LiwCop. 6Nio. 2Mgo. 0 1 Cuo. 202	Cuo. 202		層状	1480	640	68	5.2	7.9
减垢例5	LiwCoo. allr	LiwCoo, eMno, 18 Mgo, o 180, o 1 Cuo. 202	3 1 Bo. 0 1	Cuo. 202	層状	1490	069	7.4	6.9	4.5
実施例5	LiwCoo 5N1	10.2Mno.09	Mgo.olB	LiwCoo. 5N to. 2Mno. 0 a Mgo. 0 1 Bo. 0 1 Cuo. 20 2	屠状	1460	720	8.5	7.8	5.1
東施例 5	LiwCoo. aFe	LiwCoo. aFeo. 1 B Mgo. 0 1 9Po. 0 1 02	1990.0	102	層状	1450	094	16	9.5	6.3
東結例5	LiwCoo. gMr	LiwCop. 8MPD. 1M9 p. p. 1 Po. 102	Po. 102		層状	1590	780	8.1	0.2	9.0
実施例5	LiwCoo. 15	Liw Cao. 75 Nio. 15 Feo. 05 Mgo. 01	.05 Mgo.	01Po.0502	層状	1580	069	8.5	0.1	0.3
東布例5	LiwCoo. aNi	Liw Coo. aNio. 19 Mgo. 0 1 Po. 01 02	1 Po. 01	02	層状	1490	099	96	9.0	5.5
実施例5	LiwCoo. gMr	Liv.Co. 8Mno. 1 B Mgo. 0 1 80. 0 1 Po. 0 1 02	1 80.01	Po.0102	層状	1520	750	81	8.9	5.8
東施例5	LiwCoo. BNi	10.1Mno.08	Mgo.01B	LiwCoo, 8Nio, 1Mno, 0 B M90, 0 1 Bo, 0 1 Po, 0 1 0 2	層状	1490	260	86	7.6	7.3
実施例5	LlwCoo, BNi	10.1Mno.08	Mgo.018	LlwCoo. 6Nio. 1Mno. 0 8 Mgo. 0 1 Bo. 0 1 Cao. 0 1 Oz	層朱	1580	240	83	7.3	5.6

[0074]

【表4】

		20年			30四位/	设本便社路	和加力就够
	正 植 組 成	(mAh)	魯口	寿命(回)	0.2C容量(%)	<b>免火率(%)</b>	<b>宏火率(%)</b>
粉精室 5	Li Co. B Nio. 1 Mn. na Mgo. 01 Bo. 01 Ino. 01 02	₩Q	1500	550	7.8	18.8	10.3
実施例5	٦.	数段	1560	580	6 /	11.8	15.8
政治医5	LI , CO. 7 Mh 6. 2 Mg. 01 Sh 0. 1 02	松	1540	650	18	8.1	12.0
安括例5	Li , Coo. 7 Ni o. 1 Feo. 1 Mgo. 01 Sno. 1 02	光	1510	670	9.1	5.5	18.8
実施例 5	Li , Coo. 7 Ni o. 2 Mgo. D1 Sno. 1 O2	茶品	1580	620	98	9.5	13.5
実施例 5	Li , Coa. , Feo. 2 Mgo. o1 Ino. 102	母供	1670	099	8 8	4.8	15.2
液插倒5	Li "Coo., Mno. 2 Mgo. 01 Ino. 102	数的	1640	720	5.1	3.1	2.5
東福包の	Li Coo. 7 NIo. 1 Feo. 1 Mgo. 0.1 Ino. 102	故	1610	640	7.4	5.5	8.9
照悟色5	Li Coo. 7 Nio. 1 Mgo. 01 Ino. 102	四株	1680	670	9 /	7.5	3.7
城衙金5	Li_Coo,7 Mno,19 M9o,01 Bo,01 Ino,102	松	1660	580	8.7	4.9	5.6
城衙庭 5	Li , Coo, 7 Nio, 1 Mn g. 09 Mgo, 01 Bg.01 Ing. 102	松田	1670	540	8 5	3.2	6.1
敏施例5	Li Co . B Ni O. 1 Mn C. 0 8 Ma G. 0 1 B O. 0 1 Ma G. 0 1 0 2	松	1690	680	9.1	6.7	9.1
東拓包5	80.01ND	安米	1640	580	0.6	9.5	7.3
版指室 5	Li_CO0.8 NIO.1 MO.08 MgO.01 Bo.01 Yo.0102	数	1570	520	88	8.7	5.1
城祐便5	Li "Coo, a Nio, 1 Mho, ca Mao, o 1 Bo, o 1 Bio, o 1 02	2 2 4	1610	099	8.7	1.1	1.0
無福金5	Li , Co. , Nio. 1 Mno. 08 Mg. 01 80.01 Alo. 1	图状	1690	800	8 1	11.0	6.8
	Sio.00102						
東衛包5	Li , Co , 84 Ni a , 0 5 Mn b , 0 5 Mg a , 0 1 Bo , 0 1	居状	1620	610	8 9	8.2	9.3
	A10.05 Si 0.001 Sno.00102						
比数包5	Li Coo. B Nio. 1 Alo. 102	松	1390	210	59	19.8	16.2
<b>北段图5</b>	Li Coo, 1 Nio. 1 Alo. 1 Sno. 102	松	1200	160	7.0	23.5	72.8
比较便5	LI CO. BNIG. 1 M	極	1410	180	5.7	56.8	58.2
比较倒5	Li w Coo. 7 Ni o. 1 Mno. 1 Geo. 1 02	母	1240	360	7.1	35.1	16.0
<b>光效应</b> 5	—	品表	1190	380	16	45.4	65.0
光数型 5	Li , Co. , Nio. 1 Alo. 1 Ing. 1 02	数数	1140	210	99	68.2	15.3
2	٦						1

[0075]

【表5】

						林品茶			3の容量/	過亦智試験	打刺し計略
		범	퐲	梨	ゼ	(mAh)	<b>■</b>	(回)借來	0.2 C容量(%)	<b>宏火率(%)</b>	発火率(%)
火瓶囱5	Liwhno, 8Feo, 19 Mgo, 01 8 Sio, 01 02	Feo. 1	9190.0	1 9510.	0 1 02	华	1440	210	83	7.1	8.6
独陌愈5	Liumo, eNio, 1 a Mgo, 01 Sio, 01	Ni o.1	a Mgo. o	, Sio. o	1 02	シグガグ層状	1420	590	8.1	5.2	1.2
米格例5	Liwhho, 6Co, 1880, 01 Mgo, 0102	S.	9 Bo.01	Mgo.o	1 02	ジグザグ層状	1510	520	8.5	4.9	7.5
実施例5	Liwho, 8CD, 1M9 0.01A10, 102	3	190.01	A10.102		南	1580	650	83	0.5	0.2
班插倒5	Li.Mo. B	Nio. 1	10.00	Bo.osA	Liwho, BNio, 1Mg p. 0 1Bo, 0 5 Alo, 0 6 02	ジグザグ層状	1560	015	8.5	0.5	0.8
実施例5	Liwhno. 8	3	FI 0.05	190,01	Liw Mano, 8Co. 1 Min p. 0 5 Mgo, 01 Alo, 0 5 02	層状	1580	510	8.4	0.9	0.4
実施例5	LiuMno. 7FBo. 2M90.019Alo. 102	FB. 2	M90.015	9A10.10	2	ジグザグ層状	1450	570	89	2.8	2.9
実施例5	LiuMno.7Nio.2M90.01 Alo.102	Nio. 2	M90.01	10.10		層状	1420	580	85	1.3	1.8
城福倒5	Liwhho, 7Co, 1Fec. 1Mgo, 01 Alo, 102	ğ	Fe <sub>0.1</sub> Mg	0.01 Al	0.102	ジグザグ層状	1460	750	7.5	1.1	1.8
城福愈5	LI WANDO. 7000. 2M90.01 Alo. 102	\ <u>\$</u>	M90.01	Alo. 102		動状	1420	200	7.2	1.1	2.5
実施例5	Li.Mno.,	₹	a Mgo. o	1 80.0	LiwMno, 7Mn o. 18 Mao, o 180, o 1 Alo, 102	ジケザケ層状	1480	580	88	0.9	0.9
東指側5	Li Mho. 1	8	Je o , o iN	Mgo.p1	LiwMo, 700, 1Nio, 09 Mgo. 01 Bo. 01 Alo. 102	通	1480	520	8.4	8.1	5.5
実施例5	LI JMno. 8Feb. 2Mgo. 00 2Cuo. 202	Fe. 2	Mgo oo	3Cu0, 3C	20	ジケザケ層状	1410	650	84	5.3	12.1
実施例5	Li MID. BNio. 2MBO. 0 1 CUO. 202	Nio. 2	Mgo. 0 1	Cuo. 202		層状	1400	610	8.9	4.8	2.1
废拖倒5	LiwMho. 6Co. 1Feb. 1Mgo. 01 Cup. 202	Ş	Feb. 1Mg.	0.010	50z .ch	ジグザグ層状	1450	480	8.4	9.1	9.0
実施例5	LiwMno. 6Co. 2M90. 01 Cuo. 202	ြ <u>ို့</u>	M90.01	Cuo. 20		層状	1480	550	9.2	3.3	3.0
実施例5	Li Mho. c	Nio.1	9 Mg 0.0	1 Bo.0	Li "Mino. 6 Nio. 19 Mgo. 0 1 Bo. 0 1 Cuo. 202	ジグザグ層状	1450	570	8.9	5.1	1.9
実施例5	Liwkho.	2	Nio.og	M90.01	Liwing, 5Co, 2Nio, 0 9 Mgo, 0 1 Bo, 0 1 Cuo, 20 2	屠状	1410	520	85	7.1	4.3
実施例5	Li Mino.	aFe <sub>b.1</sub>	Liw Mno. a Feo. 1 9 Mgo, 00 1 Po. 0 1 0 2	101Po.	5102	ジグザグ層状	1460	260	85	9.5	8,1
実施例5	Liwho.	Mio. 1	LiwMno. 8Nio. 1N90.01 Po. 102	P <sub>0.1</sub> 0 <sub>2</sub>		層状	1530	099	8.4	0.5	0.5
東施約5	Liwhno	7.5 CC	1.15 Fee	, 0 5 Mg	Liw Mno, 75 Co. 15 Feb. 05 Mg 0. 01 Po, 05 02	ジグザグ層状	1600	670	88	0.2	0.1
実施例5	Li, Mno.	1.00°	Liw Mno. BCOs. 1 p Mgo. 0 1 Po. 0 1 02	0.10.0	1 02	海状	1480	570	9.2	5.4	2.4
実施例5	LiwMno.	BNio. 1	BM90.C	0.0910	Liwano, 8410, 18 Mgo, 0180, 01 Po, 01 02	ジグザグ層状	1460	009	8.2	2.8	1.9
実施例5	LiwMno.	1.000 B	Nio. o B	M90.01	LiwMo. 8Coc. 1Nio. 0 8 Mgo. 0 1 Bg. 0 1 Pg. 0 1 02	層状	1510	260	85	3.1	2.5
無福金5	-	ပ္မ	Nio. o B	Mgo.o.	Limbro, 8Co., 1Nio. 0 8 Mgg. 0 1 8g. 0 1 Cao. 0 1 02	、シグガグを表	1490	540	8.4	2.8	1.1

[0076]

【表6】

(mAh)		14	米唱	1	£ 4	3C容量/	過无電試験	行割し気器	
LiwMno.7 Go.1 Mo.0s Mgo.01 Bo.01 Ino.0102	- 1	,	(mAh)	-	(可) 16 株 一	0.2C容盘(%)	是火率(%)	基本(%)	
LiwMo. 7 Fo. 2 M9 0. 19 Sno. 1 0 2 LiwMo. 7 Mo. 2 M9 0. 19 Sno. 1 0 2 LiwMo. 7 Mo. 2 M9 0. 13 Sno. 1 0 2 LiwMo. 7 Co. 1 Fo. 1 M9 0. 0 1 Sno. 1 0 2 LiwMo. 7 Co. 1 Fo. 1 M9 0. 0 1 Sno. 1 0 2 LiwMo. 7 Co. 1 Fo. 1 M9 0. 0 1 Ino. 1 0 2 LiwMo. 7 Co. 1 Fo. 1 M9 0. 0 1 Ino. 1 0 2 LiwMo. 7 Co. 1 Fo. 1 M9 0. 0 1 Ino. 1 0 2 LiwMo. 7 Co. 1 Fo. 1 M9 0. 0 1 Ino. 1 0 2 LiwMo. 7 Co. 1 Fo. 1 M9 0. 0 1 Bo. 1 Ino. 1 0 2 LiwMo. 7 Co. 1 Mio. 0 8 M9 0. 0 1 Bo. 1 Mo. 0 1 0 2 LiwMo. 8 Co. 1 Mio. 0 8 M9 0. 1 Bo. 0 1 Mo. 0 1 0 2 LiwMo. 8 Co. 1 Mio. 0 8 M9 0. 0 1 Bo. 0 1 Mo. 0 1 0 2 LiwMo. 8 Co. 1 Mio. 0 8 M9 0. 0 1 Bo. 0 1 Mo. 0 1 0 2 LiwMo. 8 Co. 1 Mio. 0 8 M9 0. 0 1 Bo. 0 1 Mo. 0 1 0 2 LiwMo. 8 Co. 1 Mio. 0 8 M9 0. 0 1 Bo. 0 1 Mo. 0 1 0 2 LiwMo. 8 Co. 1 Mio. 0 8 M9 0. 0 1 Bo. 0 1 Mo. 0 1 0 2 LiwMo. 8 Co. 1 Mio. 0 8 M9 0. 0 1 Bo. 0 1 Mo. 0 1 0 2 LiwMo. 8 Co. 1 Mio. 0 8 M9 0. 0 1 Bo. 0 1 Mo. 0 1 0 2 LiwMo. 8 Co. 1 Mio. 0 8 M9 0. 0 1 Bo. 0 1 Mo. 0 1 0 2 LiwMo. 8 Co. 1 Mio. 0 8 M9 0. 0 1 Bo. 0 1 Mo. 0 1 0 2 LiwMo. 8 Co. 1 Mio. 0 8 M9 0. 0 1 Bo. 0 1 Mo. 0 1 0 2 LiwMo. 8 Co. 1 Mio. 0 8 M9 0. 0 1 Bo. 0 1 Mo. 0 1 0 2 LiwMo. 8 Co. 1 Mio. 0 8 M9 0. 0 1 Bo. 0 1 Mo. 0 1 0 2 LiwMo. 8 Co. 1 Mio. 1 So. 1 0 2 LiwMo. 8 Co. 1 Mio. 1 So. 1 0 2 LiwMo. 8 Co. 1 Mio. 1 So. 1 0 2 LiwMo. 8 Co. 1 Mio. 1 So. 1 0 2 LiwMo. 8 Co. 1 Mio. 1 So. 1 0 2 LiwMo. 7 Co. 1 Mio. 1 Co.	3	10.06#		4 5	lω	9.1	18/14/20	(0) L	
Li_wMno, Nio, 2 Mao, 0.1 Sno, 10。	വ	Liw Mno. 7 Fac. 2 Mgc. 01 g Sno. 1 02	ジワザグ階状	4 7	[ m	o a		;	
LiwMno.7Coo.1 Foo.1 Mgo.o1.02	5	LI, MO, , NIO, 2 Mg, 01 SO, 102	臣	5 4	6				
LiwMno.7 Goo.2 Mgo.01 Sno.1 O2	2	LiwMno. 7 Coo. 1 Feo. 1 Mgo. 0.1 Sno. 102	ジワザグ居状	4 5	4		.	- 1	
LiwMoo, 7 Go. 1 Mio. 10 Bo. 1 Jo. 10 Bo. 10 Bo. 1 Jo. 10 Bo. 1	ம	LiwMno. 7 Coo. 2 Mgo. 01 Sno. 1 O2	故	5 8	0	9 8	٠١.	- l	
LiwMno. JCo. 1 Mo. os Mg o. o 1 lno. 10 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5	ß	LiwMno. 7 Feo. g Mgo. 019 Ino. 102	ジガザグ層状	4 6	S	7.9		- 1	
LiwMo.7 Go.1 Fe.1 Mag.o. 1 Ino.1 02  LiwMo.7 Go.1 Mo.0 a Mag.o. 1 Ino.1 02  LiwMo.8 Go.1 Nic. a Mag.o. 1 Bo.0 1 Ino.1 02  LiwMo.8 Go.1 Nic. a Mag.o. 1 Bo.0 1 No.0 1 02  LiwMo.8 Go.1 Nic. a Mag.o. 1 Bo.0 1 No.0 1 02  LiwMo.8 Go.1 Nic. a Mag.o. 1 Bo.0 1 No.0 1 02  LiwMo.8 Go.1 Nic. a Mag.o. 1 Bo.0 1 No.0 1 02  LiwMo.8 Go.1 Nic. a Mag.o. 1 Bo.0 1 No.0 1 02  LiwMo.8 Go.1 Nic. a Mag.o. 1 Bo.0 1 No.0 1 02  LiwMo.8 Go.1 Nic. a Mag.o. 1 Bo.0 1 No.0 1 02  LiwMo.8 Go.1 Nic. a Mag.o. 1 Bo.0 1 No.0 1 02  LiwMo.8 Go.1 Nic. a Mag.o. 1 Bo.0 1 No.0 1 02  LiwMo.8 Go.1 Nic. a Mag.o. 1 Bo.0 1 No.0 1 02  LiwMo.8 Go.1 Nic. a Mag.o. 1 Bo.0 1 No.0 1 02  LiwMo.8 Go.1 Nic. a Mag.o. 1 Bo.0 1 No.0 1 02  LiwMo.8 Go.1 Nic. a Mag.o. 1 Bo.0 1 No.0 1 02  LiwMo.8 Go.1 Nic. a Mag.o. 1 Bo.0 1 No.0 1 02  LiwMo.8 Go.1 Nic. 1 So.1 D 2  LiwMo.8 Go.1 Nic. 1 So.1 D 2  LiwMo.7 Go.1 Nic. 1 Go.1 02  LiwMo.8 Go.1 02  Liwmo.7 Go.1 Nic. 1 02	ro	LiwMno., Nio., 1490.01 Ino., 102	1 1	5 1	ß	8 5		2.5	
LiwMno.7 Coo.1 Nio.10 Moo.10 Joan	2	LiwMn <sub>0.7</sub> Co <sub>0.1</sub> Fe <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.01</sub> In <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>	ジガザグ層状	5 4	4	4 6	8.6	8.5	
Li_who.a Goo.a Nio.a g Mg.o.a Bo.a l loo.102 Li_who.a Goo.a Nio.a g Mg.o.a Bo.a l loo.102 Li_who.a Goo.a Nio.a g Mg.o.a Bo.a l loo.102 Li_who.a Goo.a Nio.a g Mg.o.a Bo.a l No.a l loo.a l l	ഗ	L!wMno., 160.2 Mgo.01 Ino.102		5 5	~	7.6	5.7	3.7	
LiwMno.gCo.1Nio.og Mgo.orl Bo.orl No.102	Z	LiwMno. 7 Nio. 1 8 Mgo. 01 Bo. 01 Ino. 1 02	ジグザグ層状	4 8	œ	88	1.3	1.7	
Li_who.g Coo.j Nio.og Mg.o.ol Bo.ol Moo.ol O, Sydtyの商状 1530 58 Li_who.g Coo.j Nio.og Mg.o.ol Bo.ol No.ol O, Sydtyの は 1510 52 Li_who.g Coo.j Nio.og Mg.ol Bo.ol No.ol O, Sydtyの は 1500 50 Li_who.g Coo.j Nio.og Mg.ol Bo.ol No.ol O, Sic.ool O, BydyのBy 1490 52 Li_who.g Coo.j Nio.og Mg.ol Bo.ol No.ol O, Sic.ool O, Bydy Bydy 1480 58 Li_who.g Coo.j Nio.og Mg.ol Bo.ol No.ol O, Sic.ool O, Bydy Bydy 1480 58 Li_who.g Coo.j Nio.og Mg.ol Bo.ol No.ol O, Sic.ool O, Sydty Bydy 1500 50 Li_who.g Coo.j Nio.ol O, Sic.ool Sho.ool O, Sydty Bydy 1500 28 Li_who.g Coo.j Nio.j O, Sic.ool Sho.ol O, Sydty Bydy 1500 28 Li_who.g Coo.j Nio.j O, Sic.ool O, Sydty Bydy 1500 28 Li_who.g Coo.j Nio.j O, Sic.ool O, Sydty Bydy 1500 28 Li_who.g Coo.j Nio.j O, Sic.ool O, Sydty Bydy 1500 28 Li_who.g Coo.j Nio.j O, Sic.ool O, Sydty Bydy 1200 28 Li_who.g Coo.j Nio.j O, Sic.ool O, Sydty Bydy 1200 28	ທົ	L! WATO. 7 CGC. 1 NIO. 03 Mgc. 01 Bo. 01 Inc. 1 Oz	- 1	4 9	4	B B	1.5	2.3	
Liwho.sco.nio.osusus.oi.so.nio.osusus.oi.so.nio.osusus.oi.so.nio.osusus.oi.so.nio.osusus.oi.so.nio.osusus.oi.so.nio.osusus.oi.so.nio.osusus.oi.so.nio.osusus.oi.so.nio.oi.so.nio.osusus.oi.so.nio.oi.susus.oi.so.nio.osusus.oi.so.nio.oi.susus.oi.so.nio.oi.susus.oi.sus.oi.sus.oi.sus.	ച	LIWMno.8 Co., Nic. 08 Mg. 01 Bc. 01 Mg. 01 0	ジグザグ層状	53	æ	8 8	1.1	4.1	
LiwMno.acGo.1Nio.aeMgo.o1 Po.o1 To.o1 Q シグザグ層状 1490 52 LiwMno.acGo.1Nio.aeMgo.o1 Bo.o1 Bio.o1 Q B 米 1500 50 LiwMno.acGo.o1 Nio.aeMgo.o1 Bo.o1 Alo.o1 Q B 米 1500 50 EliwMno.acGo.os Nio.aeMgo.o1 Bo.o1 Alo.o1 Bo.o1 Q B 米 1620 51 LiwMno.acGo.os Nio.aeMgo.o1 Bo.o1 Q B 米 1620 51 LiwMno.acGo.o1 Alo.1 Sno.1 D B 米 1270 26 LiwMno.acGo.1 Nio.1 G Sno.0 C EliwMno.acGo.1 Nio.1 G Sno.0 C Eliwmo.acgo.1 C Eliwmo.acgo.1 Nio.1 G Sno.0 C Eliwmo.acgo.1 C Elimmo.acgo.1 C Elimmo.acg	տ[	60.01 Nb 0.01	- 1	5 1	~	88	1.7	0.1	
LiwMno.acoo.1Nio.eeMgo.o1 Bo.o1 blo.o1 b	S.	60.01,0.01	ジグザグ層状	4 9	~	68	1.5	4.5	
Liwho.seCo.1Nio.seWg.o.1 Bo.01Alo.1 Sic.oo1の2 Sic.oo1の2 Sic.oo1の2 Sic.oo1の2 May 1480 58 Liwho.seCo.05Nio.seWg.o.1 Bo.01 May 1620 51 Liwho.seCo.1Alo.1の2 Sic.oo1の2 Sic.oo1の2 May 1620 51 Liwho.seCo.1Alo.1の2 Sic.oo1の2 Sic.oo1の2 Sic.oo1の2 Sic.oo1の2 Sic.oo1の3 May 1270 26 Liwho.seCo.1Nio.102 Sic.oo1の2 Sic.oo1の2 Sic.who.seCo.1Nio.102 Sic.oo1の2 Sic.who.seCo.1Nio.102 Sic.oo1の2 Sic.who.seCo.1Nio.102 Sic.oo1の2 Sic.who.seCo.1Uo.102 Sic.who.seCo.1Uo.1Uo.102 Sic.who.seCo.1Uo.102 Sic.who.seCo.1Uo.1Uo.102 Sic.who.seCo.1Uo.102	2	50.01 510.01		20	0	8.7	1.1	5.3	
Liwho.aaCao.osNio.osNiao.os Soo1 a	<u></u>	B 0.0	ジグガク層状	48	80	8 1	11.6	2.4	
LiwMno.70o.1Nio.10e.1No.10 LiwMno.70o.1Nio.10e.10 LiwMno.70o.1Nio.10e.10 LiwMno.70o.1Nio.10e.10 LiwMno.70o.1Nio.10e.10e.10e Liwmo.70o.1Nio.10e.10e.10e.10e.10e.10e.10e.10e.10e.10e	T	١					-		
LiwMo.gCoo.1Alo.10; ジグサグ層状 1510 31 LiwMo.gCoo.1Alo.10; ジグサグ層状 1510 31 LiwMo.gCoo.1Alo.15o.10; ジグサグ層状 1270 26 LiwMo.gCoo.1Nlo.10; カグヴの状 1500 28 LiwMo.too.1Coo.1Nlo.10; カグヴの形状 1300 26 LiwMo.too.1Coo.1Coo.10o.10; シグヴク形状 1200 28	Ω	LIWMID. 84 VOC. 05 N 10. 05 N 90. 01 Bo. 01		~	~-	8.4	11.1	3.2	
LiwMno, 60o, 1 Nio, 102     以がが内閣状 1510 31       LiwMno, 60o, 1 Nio, 102     おかが方は 1500 28       LiwMno, 60o, 1 Nio, 102     おかが方は 1500 28       LiwMno, 10o, 1 Nio, 10a, 102     おかが方は 1500 28	Τũ	1 W C A 1 0							
Cliumino, 2 Coo. 1 Mio. 1 Oo. 1 Oo. 1 Oo. 1 Oo. 1 Oo. 1 Oo. 1 Coo. 1 Mio. 1 Oo. 1 Oo. 1 Coo. 1 C	0		ジグザグ層状	5 1		4 8	9.5	4.5	
Li_wMn_0.5Go_1.Ni_0.102     ジグサグ層状 1500 28       Li_wMn_0.7Go_1.Ni_0.1Go_1.02     西 株 1300 26       Li_wMn_0.7Go_1.Cu_0.1Mo_1.02     ジグサグ層状 1200 28	2			7	ဖ	8 1	18.2	12.4	
LiwMo.70o.10i.loo.10   日本 1300 26   LiwMo.70o.10o.10o.10o.10o.10o.10o.10o.10o.10o.1	2	LiwMno.8 Coo.1 Nic., 02	ジグザグ居状	20	æ	2.2	86.0	68.1	
LI **Mo., Coo., Cuc., Mo., 02	S.	LIWMO.7 Co.1 Nio.1 Geo.1 02		30	ω	45	75.5	36.1	
	2	LI WHO, 7 CO. 1 CUC. 1 MO. 1 O.	ジグザグ配状	1200	280	2 6	85.3	45.5	
比較例5 LiwMno.7000.1 Mlo.1 lno.1 02 10	2	LiwMho., 100.1 Alo. 1 Ino., 02		3.1	7	5.6	8.8	5. B	

[0077]

【表7】

		쁜	稻	#	12	格雷系	G	# 4 / B	3C容量/	過充電試験	町刺し試験
1		1	1	,	3	(mAh)			0.2 C容量(%)	発火率(%)	発火率(%)
湖稻包5	LiwFeo.	8	Liw Feo. e Coo. 191490. 0.19 Sio. 0.1 0 <sub>2</sub>	oSio.o	1 02	ジグザグ層状	1410	510	88	9.5	10.5
東語金5	LIwFe	a∯n 1	Llw FeogMho. 18 Mgo. 0,1 Sio. 0,1 0,2	Sio.01	02	層状	1400	066	91	5.1	1.3
城福金5	LiwFeo.	8Ni 0.1	LiwFeo. sNi o. 1 9 Bo. o 1 Mgo. o 1 0 2	490.01	02	ジグザグ暦状	1440	810	80	8.4	7.3
水福空5	LiwFeo.	BNio. 1	LiwFeo. 8Nip. 1 Mg o. 0 1 Alo. 102	0.10		ジグザグ脳状	1550	750	8.2	0.2	0.2
深插倒5	LiwFeo.	Barbo 1	LiwFeo. 8MPo. 1M8 o. 0180.05 Alo. 05 02	0.05 Al	0.0502	磨状	1540	670	9.1	0.3	0.8
実施例5	LiwFe <sub>0</sub>	BNio.14	LiwFeo. BNio. 1 Mn o. o s Mgo. o 1 Alo. o 5 02	30.01 A	10.0502	ジグザグ層状	1550	610	85	0.8	0.4
東施例5	LiwFeo.	100.2	LiwFeo. 7Co. 2Mgo. 0 1 9Alo. 102	41 <sub>0.1</sub> 0 <sub>2</sub>		層状	1390	770	7.9	2.7	1.9
東施例5	Liwfao.	12.0 J	Liwfao, - Mro. 2 Mgo. 01 Alo. 102	0.10		ジグザグ層状	1380	780	8.1	1.9	2.8
英語例5	LiwFeo.	7Nio. 1	LiwFeo. 7Nio. 1 Coo. 1 Mgo. 01 Alo. 102	01 A 10.	102	層状	1480	750	7.1	1.6	1.8
漢施卿5	LiwFeo.	Nio 2h	LiwFeo. 7Nio. 2Mgo. 01 Alo. 102	0.102		ジクザグ層状	1360	004	7.9	1.0	1.1
東路室5	LiwFeo.	o.1.	Liw Fee, 7Mh o. 19 MBo. o1 Bo. o1 Alo. 10 z	B <sub>0.01</sub>	110.102	屠状	1390	680	8.7	9.0	0.3
凍精変5	LiwFeo.	Nio. 1	no.og Ne	30.01B	LiwFeo. 7Nio. 1 Mno. 0 8 M90. 0 1 Bo. 0 1 Alo. 10 2	ジグザグ層状	1440	720	85	8.4	5.3
無施例5	LIWFea	6Co. 24	LIWFeo. 6Cto. 2Mgo. 00 2Cto. 202	No. 202		層状	1350	550	7.4	5.2	12.3
城宿室 5	LiwFe <sub>0</sub> .	OMPO. 2h	LiwFeo. eMno. 2Mgo. 001Cuo. 202	20° - 97		ジグザグ層状	1380	610	7.9	4.7	2.6
湘宿蚕5	Liwfeo.	PNio. 16	Liw Feo. eNio. 1 Coo. 1 Mgo. 0 1 Cuo. 202	o 1 Cuo.	202	層状	1380	089	6.4	9.5	9.5
展制包5	LiwFeo.	6Nio. 2h	LiwFeo. 6Nio. 2M90. 01 CUp. 202	b. 202		ジグザグ層状	1380	640	9.1	3.2	3.9
被指金の	LiwFeo	offino.1	Liw Feo. eMho. 19 M9o. 0.1 Bc. 0.1 Cuo. 20 2	B <sub>C.01</sub> (	20°. 20's	層状	1360	069	7.9	5.9	1.5
被指包5	LiwFeo.	5Nig. 2h	Anoog MS	30.01B	Liw Feo. 5 Nia, 2 Mino, 0 9 Mgo, 0 1 Bp. 0 1 Cub. 202	ジカザケ層状	1340	620	88	7.7	4.1
減酷倒5	LI <sub>w</sub> Fe <sub>o</sub> .	BC00.1	LlwFeo. 8Coo. 1 B Ngo. 0 1 6Po. 0 1 0 2	5Po.01	02	層状	1390	099	7.5	9.6	8.3
東街鱼 5	LiwFao	BMno 14	Liw Feo. 8Mno. 1M9 o. o 1 Po. 10 2	201.		ジグザグ層状	1570	780	8.5	4.8	3.8
<b>米福度5</b>	LiwFeo.	75 Nio.	1 5 Coo, c	5 6 Mgo. (	Liw Feo. 75 Nio. 15 CDo, 06 Mgo, 0, 1 Pb, 0, 002	層状	1540	790	89	14.2	10.3
東密密5	Liwfe.	Wio.1	Liw Feo. BN 10.19 Mga, 01 Po. 01 02	Po.016	2	ジグザグ層状	1380	077	91	4.4	2.5
<b>米宿安</b> 5	LiwFeo.	BMno.13	Liw Feo. 8Mn 0.18 M 9 0. 0.1 80. 0.1 Po. 0.1 0.2	Bo. c.1	20.0102	層状	1360	009	8.1	2.7	1.8
東南西5	LiwFeo.	Nio. 1k	fine, o B MS	10.01B	Liw Fee, aNio. 1Mnc, 0 8 Mgo, 0 1 Bo, 0 1 Po, 0 1 0 2	ジグザグ層状	1540	099	68	3.4	2.3
東国西5	LiwFeo.	eNio. 1V	mo.oaMs	30.01 B	Liw Feo. eNio. 1 Mno. 0 g Mgo. 0 1 Bo. 0 1 Cao. 0 1 02	新	1410	640	88	2.7	1.2

[0078]

【表8】

	表 第 塔 汗	路回米	£	(a) \d	3C容量/	過充電試験	釘刺し試験
		(mAh)			0.2に容型(%)	発火率(%)	免火率(%)
納和金5	Li Feo. 8 Ni D. 1 Mno. cs M90.01 Bo. 01 Inp. 0102	西林	1450	099	7.7	2.5	5.3
無結約5	LiwFeo.7 Coo.2 Mgo.019 Sno.102	ジグザグ周状	1380	530	9.1	7.8	15.0
凝筋倒5	Li FBo. 7 Mno. 2 M9o. 01 Sno. 1 D2	鹿	1390	590	7.9	5.8	2.0
策制例5	LiwFeo.7Nio.1 Coc.1 Mgo.01 Sno.102	ジグゼグ暦状	1440	540	8 1	9.1	8.8
海路室5	Li "Feo. 7 Ni o. 2 Mgo. 01 Sno. 1 02	屠	1490	750	7.6	5.5	3.5
阿路金5	Li_Feo. 7 Coo. 2 Mgo. 00 2 Ino. 1 02	ジグザグ居状	1480	650	8.7	7.8	11.0
無路色の	LiwFeo., Mno., Mgo.o, Inc., 102	財子	1480	590	8.5	6.1	9.0
承諾金の	Li "Feo., 7 Ni o. 1 Co., 1 Mg o. o. 1 Ino. 1 0 2	ジクサク周状	1580	540	8 4	8.5	7.8
祝福金5	Liw Fea., 7 Nio. 2 Mgo. a 1 Ino. 1 0 2	图状	1470	770	8 9	5.5	6.5
闽福密5	Li "Feg. 7 Mno. 1 8 Mgo. 0 1 Bo. 0 1 Ino. 1 0 2	ジグゲゲ層状	1470	490	9.1	1.9	6.6
実結例5	LiwFea. 7 Nio. 1 Mno. 08 Mgo. 01 Bo. 01 Ino. 102	* *	1460	520	8.1	1.4	5.1
東施例5	Liw Fec. B Nio. 1 Mm o. cs Ngo. o. Bc. c. Moo. o. 0 2	ジグザグ配状	1520	580	8 9	1.8	9.1
実施例5	Liw Fec. B Nio. 1 Mno. cs Mgo. 01 Bo. 01 Nbc. 0102	图	1580	620	8.5	2.2	8.3
無衝金5	LIWFec. BNio. 1 Mno. ca Ngo. 01 Bo. 01 Yo. o. 1 02	ジグザグ暦状	1440	520	8.9	0.2	7.1
減活金5	LiwFeo. B Nio. 1 Mno. as Mao. c. 1 Bo. o. 1 Bio. c. 0.	图 状	1590	500	88	3.2	9.0
减指室5	Liw Feb., 7 Nio, 1 Mno, 09 Mgc, 01 Bo, 01 Alo, 1	ジグザク届状	1440	480	8.1	5.3	8.8
	\$ic.00102		_				
被衙包5	Liw Feo. 84 Nio. as Mac. of Ngo. o. Bo. o.	故	1510.	610	8 9	4.2	2.3
	Alc. c5 Sio. oo1 Sno. oo1 02						
比較例5	Liw.Fao. B Nio. 1 Alo. 102	ジグザグ層状	1300	330	3.2	8.8	9.5
比欧例5	LiwFeo., NI c., AI c., Sno., 102	田林	1200	210	7.1	18.2	19.8
比较例5	Li_Feo. BNI 0.1 Mno. 102	ジグザグ層状	1410	120	18	86.8	68.9
比較例5	LiwFeo., Nio., Mnb., 1 Geo., 02	西林	1140	260	5.6	75.1	76.7
比较例5	LiwFec., Nio.,1 Cuo.,1 Noc., 10,	ジグザグ層状	1400	280	6.5	85.4	55.1
比較例5	LlwFeo., Nlo., Alo., 100., 02	图状	1330	310	99	8.2	25.3

【0079】(比較例5)正極材料として前記表中に比 着剤としてポリフッ化ビニリデンを重量比で88:7: 5となるように秤量、らいかい機で30分混練後、厚さ 20μのアルミ箔の両面に塗布した。負極材料として人 造黒鉛を93重量%、結着剤としてポリフッ化ビニリデ ンを7重量%調製した合剤を用い、厚さ30μの銅箔の 両面に塗布した。

【0080】実施例5と同様にして電池を作製した。容 量,寿命,レート特性,過充電試験,釘刺し試験を評価 した。結果を表2に示す。実施例5と比較して極端に低 い特性が存在する。

### [0081]

較例5として示す材料を使用し、導電剤として黒鉛を結 40 【発明の効果】本発明によれば、二次電池用正極材料の 高容量化、長寿命化、レート特性や、高温特性、安全性 の改善の電池特性の一部又は全部の面で優れた特性を得 ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

- 【図1】格子体積及び格子定数の変化を示す図である。
- 【図2】電子伝導率測定セルの概略図である。
- 【図3】伝導率の温度依存性を示す図である。
- 【図4】充放電試験セルの概略図である。
- 【図5】実施例1の正極材料を用いた実施例4のc軸格 50 子定数の変化を示す図である。

【図6】実施例1の正極材料を用いた実施例4のc軸格子定数/a軸格子定数比の変化を示す図である。

【図7】電池構造の一例を示す図である。

【図8】比較例1の正極材料を用いた比較例4のc軸格子定数の変化を示す図である。

【図9】比較例1の正極材料を用いた比較例4のc軸格子定数/a軸格子定数の変化を示す図である。

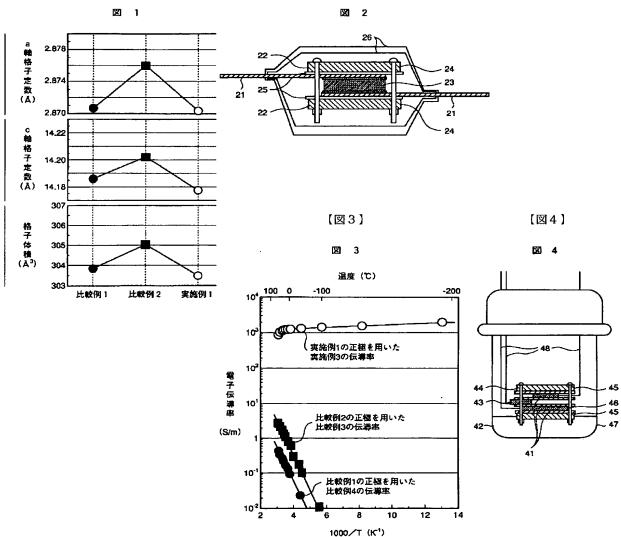
【図10】比較例2の正極材料を用いた比較例4のc軸格子定数の変化を示す図である。

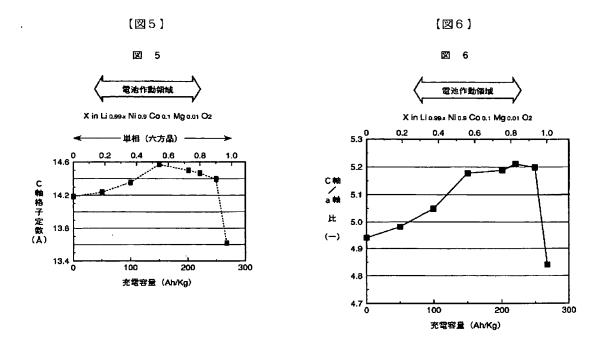
【図11】比較例2の正極材料を用いた比較例4のc軸\*10

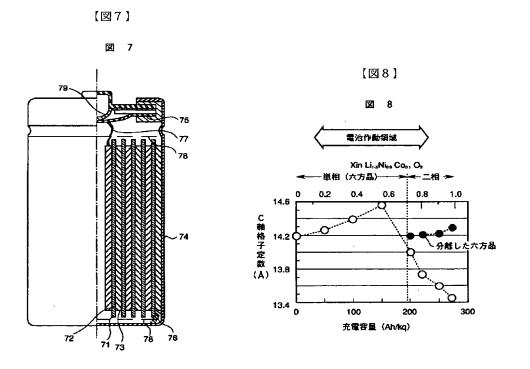
\*格子定数/a軸格子定数比の変化を示す図である。 【符号の説明】

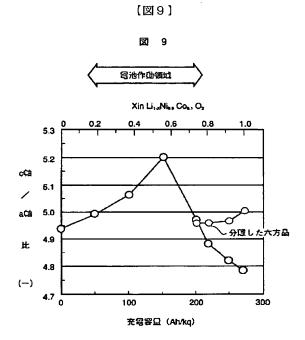
21…端子、22…Agペースト、23…正極ペレット、24…ステンレス鋼板、25…ポリエチレンフィルム、26…ラミネートフィルム、41,71…セパレータ、42…電解液、43…参照極、44,72…正極、46…対極、73…負極、74…電池缶、75…電池内蓋、76…負極端子、77…正極端子、78…フィルム、79…安全弁。

[2]





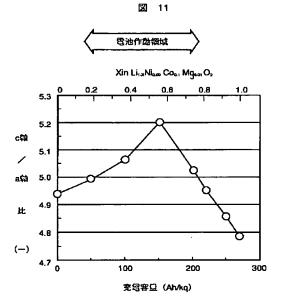




充穹容量(Ah/kq)

【図10】

【図11】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup> H O l M 10/40 識別記号

F I H O 1 M 10/40

В

(72)発明者 村中 廉

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株 式会社日立製作所日立研究所内 (72)発明者 小松 誼

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 山内 修子

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内